

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Jacques CORBIÈRE

Ingénieur chimiste I. C. P.

Diplômé de la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.

1^{re} THÈSE. — SUR LA FIXATION DES MATIÈRES GRASSES ÉMULSIONNÉES PAR LES FIBRES TEXTILES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues, en Avril 1931, devant la Commission d'examen

MM. L. MEUNIER *Président.*

M. AUMÉRAS . . . }
Cl. FROMAGEOT . . } *Examineurs.*

LYON

SOCIÉTÉ ANONYME DE L'IMPRIMERIE A. REY

IMPRIMEUR DE L'UNIVERSITÉ

4 RUE GENTIL, 4

—
1931

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Jacques CORBIÈRE

Ingénieur chimiste I. C. P.

Diplômé de la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.

1^{re} THÈSE. — SUR LA FIXATION DES MATIÈRES GRASSES ÉMUL-
SIONNÉES PAR LES FIBRES TEXTILES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues, en Avril 1931, devant la Commission d'examen

MM. L. MEUNIER . . . *Président.*

M. AUMÉRAS . . . }
Cl. FROMAGEOT. . . } *Examineurs.*

LYON

SOCIÉTÉ ANONYME DE L'IMPRIMERIE A. REY

IMPRIMEUR DE L'UNIVERSITÉ

4, RUE GENTIL, 4

—
1931

UNIVERSITÉ DE LYON. — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. GRIGNARD, O.  I., , P. N. Membre de l'Institut.

Assesseur

M. VANEY,  I., .

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, O.  I.
 GÉRARD, O.  I.,  C.
 RIGOLLOT,  I.
 OFFRET,  I., .

COUTURIER,  I., .

KEHLER, O.  I., .

Professeurs titulaires

MM. GRIGNARD, O.  I., , P. N. Membre de l'Institut. *Chimie générale.*
 DULAC,  I. *Calcul différentiel et intégral.*
 MASCART,  I.,  *Astronomie physique.*
 SIRE,  I.,  *Mécanique rationnelle et appliquée.*
 MEUNIER, O.  I. *Chimie industrielle.*
 BEAUVERIE,  I.,  *Botanique.*
 THOVERT,  I.,  *Physique.*
 CARDOT,  *Physiologie générale et comparée.*
 VANEY,  I.,  *Zoologie.*
 LONGCHAMON,  I.,  *Minéralogie théorique et appliquée.*
 LOCQUIN,  I. *Chimie générale.*
 ROMAN,  I. *Géologie.*
 DÉJARDIN,  *Physique.*

Professeurs titulaires (sans chaire)

MM. DOUIN,  *Botanique.*
 LEMARCHANDS,  I. *Chimie industrielle.*
 EYRAUD,  *Mathématiques.*

Maîtres de conférences et Chargés de cours complémentaires

MM. SOLLAUD,  I. *Zoologie.*
 AUMÉRAS *Chimie physique.*
 FROMAGEOT *Chimie biologique.*
 BONNET,  I. *Zoologie appliquée et zootechnie.*
 MAYET,  I. *Anthropologie.*
 PELOSSE,  I. *Sériciculture.*
 DONCIEUX,  I. *P. C. N. supérieur.*
 SEYEWETZ,  I. *Matières colorantes artificielles.*
 Mlle BACHRACH,  I. *Physiologie.*
 MM. DARESTE DE LA CHAVANNE,  I. *Géologie.*
 DUFAY *Astrophysique.*
 VIRET. *Etude des Roches.*

Secrétaire

Mme NÉTIEN, .



A MONSIEUR LE PROFESSEUR L. MEUNIER

Professeur de Chimie Industrielle à la Faculté des Sciences de Lyon.

Directeur adjoint de l'Ecole de Chimie Industrielle,

Directeur de l'Ecole Française de Tannerie,

Officier de la Légion d'honneur.

Hommage de profond respect et de
reconnaissance très vive.

A LA MÉMOIRE DE MON GRAND-PÈRE
LE PASTEUR CAMILLE CORBIÈRE

Dont le souvenir reste vivant dans ma
mémoire.

A MA MÈRE

A MON PÈRE

A MON ONCLE ET PARRAIN

M. ERNEST WEBER

En témoignage d'affectueuse gratitude
pour l'exemple qu'ils ont su me mon-
trer, et pour le soutien que j'ai toujours
trouvé en eux.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553604_0004

SUR LA FIXATION DES MATIÈRES GRASSES ÉMULSIONNÉES PAR LES FIBRES TEXTILES

INTRODUCTION

L'industrie textile a toujours été, et sera toujours, par le fait de sa nécessité, une des plus florissantes. Et si parfois elle peut traverser des crises capables d'ébranler jusqu'aux maisons les plus solides, son avenir n'en demeure pas moins intangible, au même titre que celui de toutes les industries dont les besoins essentiels de l'homme sont la base déterminante.

Mais cette industrie, l'une des plus vieilles du monde, est aussi souvent, encore à l'heure actuelle, l'une des plus empiriques. Parce que la constitution des textiles naturels échappe encore aux investigations les plus minutieuses, parce que le « phénomène vital » y attachait une sorte d'auréole d'inviolabilité, elle est restée longtemps le domaine de la recette et de la tradition ; l'apparition des textiles artificiels a pour beaucoup aidé à détruire ce préjugé, mais leur fabrication se montre si délicate qu'elle est restée le règne du « tour de main », en sorte que les travaux qui peuvent avoir été effectués par telle ou telle fabrique sont restés dans le silence, et ne sont même faits, la plupart du temps, que d'un esprit exclusivement et immédiatement pratique.

C'est ce qui nous a poussé à essayer, par une étude systématique et rationnelle, de jeter quelque clarté sur l'un des

traitements les plus importants de l'industrie textile, l'encollage ou ensimage. Ce traitement a pour but, soit de coller les uns aux autres les brins élémentaires d'un fil, soit de les lubrifier afin de faciliter la filature et le tissage. Il se fait au moyen d'émulsions aqueuses de matières grasses.

Il nous a paru nécessaire, avant d'exposer nos résultats expérimentaux, de rappeler brièvement, dans une première partie, nos connaissances sur les émulsions de corps gras, et leurs propriétés, et de relever la bibliographie actuellement existante sur leurs utilisations dans l'industrie textile.

Nous avons alors abordé l'exposé de nos travaux personnels, que nous avons divisé en deux parties principales. Au cours de notre seconde partie, nous avons étudié la fixation des huiles non siccatives sur la fibre de laine, en employant comme type l'huile d'olive.

Notre troisième partie est consacrée à l'étude de la fixation des émulsions d'huiles siccatives sur la soie « visqueuse », l'huile type choisie étant l'huile de lin, cuite dans des conditions déterminées. Là encore il nous a paru nécessaire de rappeler l'état actuel de nos connaissances sur l'oxydation de ces huiles. Nous avons d'ailleurs suivi par nous-même ce phénomène, et nous avons examiné la fixation des émulsions d'huile de lin sur la visqueuse, et le vieillissement sur la fibre des matières fixées.

Enfin, nous nous sommes efforcé de résumer le plus brièvement possible les points essentiels de notre travail, et les faits nouveaux qui doivent en être retenus.

Mais, avant d'aborder notre étude, qu'il nous soit permis d'adresser ici à Monsieur le professeur MEUNIER nos remerciements les plus vifs pour l'intérêt si soutenu qu'il n'a cessé de nous manifester au cours de notre travail, et les conseils éminemment éclairés dont il a daigné nous guider. Il est toujours du plus haut intérêt d'effectuer un travail de recherches sous une direction aussi hautement compétente,

mais il n'est pas toujours donné de trouver en son maître un homme d'une bienveillance aussi affectueuse que celle que Monsieur le professeur MEUNIER a bien voulu nous témoigner. Il nous est aujourd'hui très agréable de le remercier, autant pour ses paternelles observations, que pour son soutien constant.

Nous tenons aussi à remercier M. Paul SISLEY pour l'intérêt qu'il a bien voulu manifester à notre travail.

Nous remercions enfin la Maison LEUNE pour les appareils qu'elle a eu l'obligeance de nous prêter.

PREMIÈRE PARTIE

GÉNÉRALITÉS

GÉNÉRALITÉS

I. — LES ÉMULSIONS DE CORPS GRAS.

Les émulsions sont constituées par une dispersion d'un liquide dans un autre. Cette dispersion doit être suffisamment grossière pour que les dimensions des particules de la phase dispersée soient supérieures à $0,1\ \mu$, sans quoi le système rentrerait dans la catégorie des émuloïdes, ou solutions colloïdales.

Les émulsions de corps gras sont donc constituées par une dispersion d'huile et d'eau l'une dans l'autre. Ces émulsions peuvent se classer en deux types, selon que la phase dispersée est constituée par l'un ou l'autre de ces deux liquides. On peut donc se trouver en présence d'émulsions :

- 1^o Type : huile dans l'eau ;
- 2^o Type : eau dans l'huile.

Nous verrons par la suite comment il est possible d'obtenir à volonté l'un ou l'autre de ces types d'émulsions.

Quel que soit le type de l'émulsion, les particules dispersées exerçant les unes sur les autres une attraction mutuelle tendront à se grouper d'abord, puis à s'agglomérer et à se fondre en sorte de former un nombre plus petit de particules plus grosses. A leur tour ces nouveaux globules vont opérer le même regroupement, jusqu'au moment où les deux phases constitutives seront séparées en couches distinctes. A ce moment, l'émulsion est dite rompue. Ce phénomène se produira d'autant plus facilement que sera grande la différence de densité entre la phase émulsionnée et le milieu de dispersion. Les globules, en effet, viennent alors sous l'effet

de la pesanteur se presser énergiquement les uns contre les autres, soit à la surface, soit au fond du liquide de dispersion.

Mais la cause principale de la fusion des globules entre eux est la force de tension superficielle. En effet, celle-ci tend par définition à diminuer la surface de contact entre les deux phases en présence. Si l'on considère la surface de contact formidable que présente 1 gramme de liquide dispersé dans un autre sous forme de globules de quelques μ , l'on peut aisément se représenter la force énorme qui est exercée sur eux par cette tension, pour diminuer la surface de contact par leur agglomération.

Il est des corps dont la dissolution dans l'un ou l'autre des liquides en présence diminue cette tension superficielle de contact. Il est bien évident que, réduisant ainsi la principale force opposée à l'émulsification, ils la facilitent du même coup. C'est ainsi que « *toute substance soluble dans l'eau et diminuant la tension superficielle de contact entre l'eau et l'huile facilitera l'émulsion de l'huile dans l'eau ; toute substance soluble dans l'huile, et abaissant la tension superficielle de contact entre l'eau et l'huile, facilitera l'émulsion de l'eau dans l'huile* (1). »

Grâce à cette discrimination, il est possible, comme nous l'avons dit plus haut, d'obtenir à volonté l'un ou l'autre des deux types d'émulsions. C'est ainsi que les savons alcalins permettent l'obtention d'émulsions du type 1, les acides gras oxydés et les savons calcaires celle d'émulsions du type 2. Les travaux de PICKERING (2) et de SCHAEFFER (3) ont même montré que l'on pouvait employer, pour la préparation de l'un ou l'autre type, des corps solides très finement divisés, à condition qu'ils soient plus facilement mouillés par le liquide de dispersion que par la phase dispersée.

(1) L. MEUNIER, *Chimie des Colloïdes et Applications industrielles*, p. 120.

(2) *J. Soc. Chem. Ind.*, **29**, p. 129 (1910).

(3) *J. Chem. Soc.*, **413**, p. 522 (1908).

Nous ne nous occuperons, au cours de la présente étude, que des émulsions du premier type, huile dans l'eau, qui sont les seules fréquemment préparées et utilisées dans l'industrie textile, les émulsions du second type ne présentant d'intérêt que pour la fabrication des beurres et graisses artificiels, et l'industrie alimentaire en général. Nous croyons cependant nécessaire de rappeler rapidement les trois moyens de distinguer le type d'une émulsion préconisés par M. le Professeur MEUNIER (4) :

1^o *Examen microscopique*. — L'une des phases étant colorée;

2^o *Dilution*. — L'émulsion se dilue facilement avec le liquide de dispersion et les liquides qui lui sont miscibles seulement ;

3^o *Conductibilité électrique*. — Considérable pour le premier type, très faible pour le second.

Agents émulseurs. — On appelle ainsi les corps qui sont dissous dans l'eau de dispersion afin de réduire sa tension superficielle de contact avec l'huile. Comme nous l'avons dit plus haut, ces corps sont généralement constitués par des savons alcalins d'acides gras. Les plus fréquemment employés dans la pratique pour la préparation des émulsions sont le savon de Marseille et les sulfocinates de soude ou d'ammoniaque. Toutefois il est possible d'utiliser pour cela le savon ammoniacal ou sodique de n'importe quel acide gras. Certains auteurs préconisent tout particulièrement comme agents émulseurs l'emploi d'éthers-sels tels que ceux que forment avec les acides gras les éthanolamines. Les propriétés de ces corps, procédant de la substitution du radical ($\text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{OH}$) à un ou plusieurs atomes d'hydrogène du groupe NH^3 , ont été étudiées par TRUSLER (5), HOCKENVOS (6) et FRYLENDER (7). Le plus actif

(4) *Chim. et Ind.*, **21**, p. 4 (1929).

(5) *J. Ind. Eng. Chem.*, **21**, p. 685 (1929).

(6) *J. Ind. Eng. Chem.*, **21**, p. 647 (1929).

(7) *Rev. des prod. chim.*, 31 janvier 1930.

est la triéthanolamine. D'après A.-L. WILSON (8) les proportions qui doivent être employées sont de 6 à 20 grammes d'acide oléique, combiné à des quantités de triéthanolamine allant de 2 à 8 grammes pour 100 grammes d'huile à émulsionner. Dans ce cas, l'acide oléique est préalablement dissous dans l'huile, et la triéthanolamine dans l'eau de dispersion. L'éther-sel se forme ainsi au moment même de l'émulsification à la surface de contact des deux liquides. D'après ce même auteur, la quantité de triéthanolamine nécessaire pour émulsionner une huile de lin serait seulement de 0,50 %.

La préparation de l'agent émulseur au sein même de l'émulsion, comme cela vient d'être exposé, est d'ailleurs un procédé général, qui augmente la stabilité de l'émulsion formée.

Si l'on considère la constitution de ces agents émulseurs, on constate que ce sont des corps fortement hydrolysables suivant le schéma :

Savon + eau $\rightleftharpoons$ acide gras (peptisé par le sel neutre non hydrolysé) + base.

Le sel neutre non hydrolysé est dans l'eau en solution colloïdale, en sorte que nous aurons deux sortes de particules :

- 1^o Micelles de sel neutre non hydrolysé ;
- 2^o Micelles plus grosses d'acide gras.

Si nous introduisons dans cette solution des granules de dimension relativement considérable, ces micelles vont, par un phénomène d'adsorption superficielle, venir s'accumuler à leur surface en formant un film protecteur. Ce serait ce film qui, par sa présence, empêcherait les globules de fusionner lorsqu'ils entrent en contact les uns avec les autres, et donnerait ainsi sa stabilité à l'émulsion. Cette hypothèse, formulée par DONNAN (9), puis par RAMSDEN (10) et par

(8) *J. Ind. Eng. Chem.*, **22**, p. 143 (1930).

(9) *Kolloid*, **4**, p. 208 (1910).

(10) *Z. phys. Chem.*, **47**, p. 336 (1904).

BANCROFT (11), est aujourd'hui complètement admise. Des travaux de LANGMUIR (12), de HARKINS, DAVIES et CLARKE (13), d'ADAM (14), de GRIFFIN (15), de RIEMANN et VAN DER MEULEN (16), ont porté sur l'étude de la constitution de ce film. On admet généralement qu'il est formé par une couche de savon, dans laquelle les molécules sont allongées perpendiculairement à la surface des globules, les groupements lyophiles tournés vers l'eau de dispersion. L'épaisseur de cette couche est monomoléculaire pour de très faibles teneurs en savon; son épaisseur augmente avec celle-ci.

Il semble bien que, si l'abaissement de la tension superficielle de contact facilite la formation de l'émulsion, ce soit seulement à la formation de ce film qu'est due la stabilité.

En effet BECHHOLD et SILBEREISEN (17) ont montré que, dans le cas du système : eau-alcool isobutylique, la séparation en deux couches se fait après agitation au bout d'une minute dans le cas simple, mais seulement après trois heures lorsqu'on a additionné le système de 1 % d'isoalbinat de soude. Or cette addition ne modifie pas sensiblement la tension superficielle de contact (de 1,73 à 1,71 dyne/cm).

Agents protecteurs. — Dans la pratique, on augmente fréquemment l'épaisseur et la résistance de ce film protecteur en ajoutant au liquide de dispersion certains corps, que l'on peut appeler agents protecteurs. Ces agents sont choisis parmi des corps susceptibles de se prêter à une adsorption superficielle de la part des globules. Ce sont principalement des composés donnant des solutions aqueuses colloïdales, tels que les matières protéiques, les amidons, les gommes végétales, les tannins, les celluloses sulfitiques. On utilise

(11) *Z. phys. Chem.*, **17**, p. 514 (1913).

(12) *Met. Chem. Eng.*, **15**, p. 468 (1916) ; *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, p. 1848 (1917).

(13) *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, p. 541 (1917).

(14) *Proc. Roy. Soc. London*, **99A**, p. 336 (1921).

(15) *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, p. 1648 (1923).

(16) *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, p. 2507 (1925).

(17) *Koll. Zeit.*, **49**, p. 301 (1929).

aussi des corps à grosse molécule, comme certains dérivés sulfonés de composés naphthaléniques ou anthracéniques. On utilise également certains corps comme le lait ou le jaune d'œuf, agissant non seulement par leurs matières protéiques, mais aussi par les particules de matières grasses, très finement émulsionnées qu'ils renferment. On peut également utiliser certains corps minéraux à l'état de divisions très fines.

II. — APPLICATIONS DES ÉMULSIONS DE CORPS GRAS A L'INDUSTRIE TEXTILE

D'une manière générale, et quel que soit le textile utilisé, les opérations de peignage, cardage et de filature, sont d'un réglage délicat, si l'on veut éviter que de fréquentes ruptures du fil viennent diminuer sa qualité et le rendement de la filature. Cela est particulièrement vrai dans le cas de la laine. Celle-ci est en effet premièrement débarrassée de son suint par un dégraissage énergique. Mais l'on obtient ainsi des fibres rêches, qui s'accrochent aux dents de la cardeuse, et qu'il est difficile de maintenir ensemble au cours de l'opération de la filature, en sorte que le fil obtenu est hérissé et irrégulier, et risque de s'accrocher fréquemment. On a d'abord utilisé, pour maintenir la cohésion des brins, et leur donner en même temps la souplesse nécessaire, des oléines (acide oléique plus ou moins purifié) dans diverses conditions. Cette opération a été dénommée : *ensimage*. Ce procédé présentait toutefois l'inconvénient de graisser à nouveau la laine dans de fortes proportions, en sorte que le désensimage ultérieur (qui se fait par passage dans un bain de savon chaud) occasionnait des pertes importantes de matières.

On a actuellement pris l'habitude de remplacer l'ensimage aux oléines par un traitement de la laine avec une émulsion aqueuse de matières grasses. Par un phénomène d'adsorption superficielle, les globules d'huile émulsionnés viennent en

grand nombre adhérer à la surface des brins qui sont mis en contact avec l'émulsion, et les pénètrent ensuite suffisamment pour leur donner la souplesse et le glissement nécessaires. Il est bien évident que les matières grasses ainsi employées ne doivent être sensibles ni aux variations de température, ni à l'oxydation, qu'elles doivent être suffisamment neutres pour ne pas attaquer les parties métalliques des machines utilisées. Elles doivent en outre dégager le moins possible de chaleur au cours de leur vieillissement sur la fibre, afin d'éviter des échauffements qui seraient au moins nuisibles à la solidité de celle-ci. Ce procédé, de plus en plus répandu, présente d'après BILLINGHAME (18), les principaux avantages suivants : la laine ainsi traitée se prête mieux aux opérations de cardage et de filature. Elle est plus souple, plus brillante, plus élastique et plus résistante. Il résulte, en outre, de l'emploi de ce procédé, une économie notable de l'huile d'ensimage, et aussi de l'alcali utilisé pour l'extraction ultérieure de cette huile. Il faut, d'après cet auteur, éviter l'addition de gommes et de gélatine, de farine ou de sulforicmates, qui donneraient aux brins une certaine raideur.

Pour le jute, et quoique l'ensimage direct avec des matières grasses présente moins d'inconvénients que pour la laine, puisque les corps incorporés à la fibre ne doivent pas lui être retirés par la suite, l'utilisation d'émulsions d'huiles minérales présente cependant, d'après le même auteur, des avantages très appréciables. En particulier la fibre est plus humide et plus glissante, en sorte que les ruptures au cours de la filature sont beaucoup moins fréquentes, ce qui diminue très sensiblement les déchets. On arrive ainsi à obtenir un rendement meilleur, en même temps qu'un fil moins coloré.

Dans le cas du coton, on peut obtenir des apprêts particu-

(18) *The Dyer*, décembre 1929, p. 648.

lièrement intéressants en utilisant des émulsions d'huile d'olive et de paraffine, ou de cire de Carnauba. Un brevet a été pris, dans un même ordre d'idées, par la fabrique chimique allemande JACOBUS (19), pour la préparation des apprêts par le mélange d'acides gras avec des acides organiques inférieurs ou polybasiques (ou encore de l'acide borique) et un agent émulseur. Ce mélange est employé en solution aqueuse.

Au cours de la filature, les brins de soie naturelle sont lubrifiés et collés étroitement les uns aux autres par le grès qui les recouvre, et que l'on enlève ultérieurement au moyen d'un bain de savon (décreusage). Mais la filature des soies artificielles est gênée par l'absence de ce produit, en sorte que les brins élémentaires du fil n'adhèrent pas bien les uns aux autres, ce qui présente de graves inconvénients au moulinage et au tissage ; on a donc essayé de gommer en quelque sorte les brins, d'une manière analogue à celle dont sont agglutinés par le grès les brins de soie naturelle. Pour cela on s'est adressé à des huiles qui, comme l'huile de lin, possèdent la propriété, étant exposées à l'air en couche mince, de sécher assez rapidement, en donnant un film solide et élastique. Pour cela, l'on a primitivement utilisé des huiles de lin plus ou moins oxydées dans diverses conditions, en solution dans des solvants organiques. Le fil, enduit de cette solution, était séché, et l'on obtenait ainsi le gommage désiré. Malheureusement ce procédé présente l'inconvénient de nécessiter l'emploi de solvants volatils (procédé Boyeux). Un nouveau procédé pour l'encollage des soies artificielles fut découvert, en 1925, par M. GALLOIS (20). L'invention consistait à supprimer l'emploi d'huiles siccatives en dissolution dans des solvants organiques, facilement inflammables, et à utiliser en place une émulsion dans l'eau de ces mêmes huiles siccatives, en pré-

(19) *D. R. P.*, n° 494, 574 (10 juin 1927).

(20) *B. F.*, n° 615.134 (11 sept. 1925, 2 oct. 1926).

sence de savons. Cette émulsion, étant employée pour imprégner les fils de textiles naturels ou artificiels forme alors un enduit très adhérent, ayant la propriété de protéger les fibres pendant les diverses manipulations auxquelles elles sont soumises, et de les rendre plus souples et plus glissantes. Quelques mois plus tard, le même auteur fit adjoindre à son brevet une addition (21) prévoyant l'addition de cires et de résines pour augmenter la stabilité de l'émulsion. D'après cette addition les fibres sont traitées après immersion, par un fort courant d'ozone, qui active la solidification de la pellicule enrobante.

Ces deux brevets sont à la base d'une nouvelle méthode d'encollage, connue sous le nom de « procédé Gamma », et basée sur l'emploi d'émulsions aqueuses d'huiles de lin cuites.

Nous avons relevé, au cours de notre bibliographie, quelques autres brevets, relatifs à l'emploi des émulsions aqueuses de corps gras dans l'industrie textile, que nous tenons à signaler brièvement.

L'I. G. *Farbenindustrie* a breveté un procédé relatif à la préparation d'émulsions résistantes à l'action des sels de chaux et des acides, grâce à l'emploi d'acides sulfoniques non tannants renfermant ou non des substitutions (22) ; C.-H. BOUVIER (23) a breveté un encollage pour fils textiles de toute nature, par immersion à 45° C dans une émulsion de cire dans une solution de gélatine et de sulforicinate ; La *Compagnie Française des Produits chimiques et Matières colorantes de Saint-Clair-du-Rhône* prépare des émulsions aqueuses de produits tels que : huiles, cires (animales ou végétales), matières résineuses, corps gras neutres ou autres, en les dissolvant dans des hydrocarbures (ou leurs dérivés halogénés) et en émulsionnant ensuite dans l'eau

(21) N° 32.887 (10 sept. 1926, 12 déc. 1927).

(22) B. F., n° 613.154 (28 janv. 1926, 14 août 1926).

(23) B. F., n° 626.504 (2 avril 1926, 14 mai 1927).

bouillante. Les émulsions obtenues peuvent être utilisées pour l'encollage des fibres textiles de toute nature (24). La *Société pour la Fabrication de la Soie Rhodiaséta* a également pris, dans ce même ordre d'idées, un brevet pour la lubrification de la soie à l'acétate de cellulose au moyen d'huiles demi-siccatives (huile de colza ou de coton), oxydées par soufflage (dans des conditions déterminées, permettant d'arriver à des constantes bien définies) et employées en émulsions aqueuses ou savonneuses (25).

Nous verrons, par la suite, par quel processus s'effectuent l'oxydation et le séchage de l'huile ainsi fixée sur la fibre.

(24) *B. F.*, n° 638.891 (28 déc. 1926, 28 février 1928).

(25) *B. F.*, n° 660.352 (24 déc. 1927, 18 déc. 1929).

DEUXIÈME PARTIE

FIXATION SUR LA FIBRE DE LAINE DES ÉMULSIONS AQUEUSES D'HUILES NEUTRES NON SICCATIVES

Type : Huile d'olive.

CHAPITRE PREMIER

ÉTABLISSEMENT DES MÉTHODES

Malgré l'ancienneté de l'emploi des émulsions d'huiles non siccatives pour l'ensimage des laines, il n'existait, au moment où nous avons commencé ce travail, aucune méthode standard permettant d'obtenir des émulsions identiques dans les mêmes conditions. Il résulte de ce fait que l'on n'avait pu mettre sur pied aucune méthode type de fixation sur la fibre de telles émulsions. De plus, nous n'avons trouvé dans la littérature aucune méthode pour la détermination des matières fixées et de leur composition. Il nous a donc fallu commencer par établir ces méthodes, afin de pouvoir obtenir des résultats capables de soutenir une étude rationnelle.

I. — Préparation des émulsions.

1^o HUILE EMPLOYÉE. — La condition première, pour obtenir des émulsions comparables entre elles, était de les préparer à partir d'une huile d'olive parfaitement identique. C'est pourquoi nous avons réservé une quantité suffisante d'huile pour suffire à tous nos essais. Cette huile a donné à l'analyse les résultats suivants :

Densité : 0,9173 (détermination effectuée avec la balance de Mohr).

Indice d'acide : 1,97 — 1,98, correspondant à 1 % d'acide oléique.

Indice de saponification : 189.

Indice d'iode : 79,9 — 80,8 (détermination effectuée par la méthode de Hübl).

L'huile ainsi caractérisée semble parfaitement exempte de tout produit frauduleux. Elle a été conservée dans des flacons cachetés jusqu'au moment de l'emploi, pour éviter son altération.

Il pouvait être intéressant d'avoir de l'huile parfaitement exempte d'acide oléique, pour étudier les émulsions à très faible teneur en savon. Aussi avons-nous essayé de l'en débarrasser par une série de lavages avec de l'alcool à 95 degrés parfaitement neutre. Nous avons obtenu pour les indices d'acide les chiffres suivants (22 grammes d'huile étant lavés avec chaque fois 50 centimètres cubes d'alcool) :

TABLEAU I

Nombre de lavages . .	—	1	2	3	4	5.
Indices d'acide . . .	1,97	0,72	0,48	0,34	0,30	0,29
Acide oléique % . . .	0,995	0,362	0,2415	0,171	0,151	0,146

On voit que la proportion d'acide oléique tend vers une limite très faible, pratiquement obtenue après trois lavages.

Par la suite, nous avons renoncé à cette opération, ayant constaté l'impossibilité d'obtenir une émulsion stable avec des quantités d'acide oléique inférieures à 1 % du poids d'huile émulsionnée ; nous avons alors tenu compte, dans l'établissement de nos mélanges, de l'acide oléique introduit par l'huile.

2^o AGENTS ÉMULSIFIANTS. — Afin de ne pas introduire dans les mesures ultérieures d'autres facteurs que la capacité d'adsorption des corps gras par la laine, nous avons fait des émulsions aussi simples que possible, c'est-à-dire

constituées uniquement par l'huile, le savon protecteur et l'eau de dispersion, à l'exclusion de tout autre agent susceptible d'occasionner des perturbations.

C'est un fait connu, que la formation du film moléculaire de savon autour des globules d'huile se fait plus facilement lorsque celui-ci est formé dans l'émulsion même. Celle-ci en retire une finesse et une solidité plus grandes.

En conséquence, dans tous les essais que nous avons effectués, nous avons pris soin de préparer, d'une part, l'huile à émulsionner, contenant l'acide oléique nécessaire à la formation du savon ; d'autre part, la quantité d'alcali calculée pour cette formation, diluée au volume désiré avec de l'eau distillée.

Le procédé le plus simple qui se présente à l'esprit consiste à mélanger d'abord à l'huile la moitié de la solution aqueuse, à agiter mécaniquement pour amorcer l'émulsion, puis à terminer le mélange, et agiter à nouveau pendant un temps déterminé.

Des essais effectués dans ces conditions, avec des durées d'agitation de cinq minutes à chaque reprise, nous ont permis de constater que l'ammoniaque donnait des émulsions crémant sensiblement moins que celles formées avec de la soude ou de la potasse. Cette constatation a été faite par comparaison des temps nécessaires à l'apparition d'une couche crémeuse à la surface de trois émulsions, identiquement préparées, sauf en ce qui concerne l'alcali employé. Ce fait est explicable, en dehors de l'abaissement possible de la tension superficielle de contact, par la simple application de la loi de Stokes, régissant le crémage des particules en suspension. Plus, en effet, la différence de densité des deux phases en présence est grande, plus grande aussi sera la force ascensionnelle des particules. Or, tandis que la soude et la potasse augmentent la densité du liquide de dispersion, l'ammoniaque la diminue, la rapprochant ainsi de celle de l'huile dispersée. La même comparaison des vitesses de

crémage nous a amené à conclure à l'inutilité d'un excès d'alcali.

Des essais nous ont également montré que la dilution de l'huile avec 10 fois son poids d'eau était la plus favorable.

Les émulsions ont donc été, par la suite, préparées en mélangeant une huile additionnée de quantités pesées d'acide oléique (oléine purifiée titrant 99,7 % d'acide oléique) avec 10 fois son poids d'eau distillée, dans laquelle est dissoute la quantité calculée d'ammoniaque nécessaire.

3^e PRÉPARATION PROPREMENT DITE. — Divers procédés ont été essayés avec diverses proportions d'acide oléique ajouté à l'huile. Tous les procédés classiques d'agitation nous ont donné des émulsions crémant très rapidement, et nécessitant une teneur en savon d'au moins 6 % du poids de l'huile. Par contre, le supercentrifuge Sharples (40.000 tours) fonctionnant avec le bol émulsionnant, nous a permis d'obtenir, avec des teneurs en savon de 2 %, des émulsions très fines, crémant assez lentement et supportant parfaitement la dilution. Nous avons donc utilisé cet appareil pour la préparation de toutes nos émulsions d'huile d'olive.

Mode opératoire. — 50 grammes d'huile sont pesés, et additionnés de la quantité désirée d'acide oléique.

D'autre part, le volume correspondant d'ammoniaque titrée (26) est dilué à 500 centimètres cubes. Les deux liquides sont mélangés et agités de façon à former une émulsion grossière, qui est versée dans un entonnoir surélevé, alimentant — au moyen d'un tuyau de caoutchouc — le bol mélangeur du supercentrifuge. L'expérience ne nous ayant pas montré de différence entre des émulsions de même composition préparées avec des buses d'alimentation de

(26) *N. B.* — Le brassage considérable que subit le mélange pendant son passage dans le supercentrifuge, risquant de provoquer des pertes légères d'ammoniaque, celle-ci est mise en excès de 5 %.

divers diamètres, nous avons employé la plus grosse des trois, augmentant ainsi considérablement la vitesse de l'opération.

Des émulsions ainsi préparées présentent, même pour de faibles teneurs en acide oléique, une grande stabilité. Elles supportent la dilution jusqu'à 1 %. Diluées à 10 fois leur volume, une centrifugation de quinze minutes à 3.200 tours ne les sépare pas. Un passage dans le bol séparateur du super-centrifuge n'arrive pas non plus à les rompre ; l'on obtient ainsi un lait très clair et une crème blanche, extrêmement visqueuse, qui obstrue les orifices de sortie, mais qui se disperse à nouveau dans l'eau en donnant toutefois quelques caillots.

II. — Caractérisation des émulsions.

Trois facteurs peuvent suffire à caractériser une émulsion simple :

Matières contenues dans 100 centimètres cubes ;

Teneur en savon ;

Grosseur des particules.

1^o MATIÈRES CONTENUES DANS 100 CENTIMÈTRES CUBES.

— La détermination a été faite de la manière suivante :

Cinq centimètres cubes de l'émulsion — rendue bien homogène par agitation — sont prélevés avec une pipette et mis dans un erlenmeyer taré de 100 centimètres cubes. Celui-ci est placé dans l'étuve à 100-110° C jusqu'à poids constant (une nuit). L'addition de quelques centimètres cubes d'alcool à 95 degrés augmente la rapidité de l'opération, sans être toutefois indispensable. Après refroidissement, l'erlenmeyer est taré à nouveau et la différence donne les matières contenues dans 5 centimètres cubes.

Ces matières sont constituées par de l'huile et de l'acide oléique. Le savon ammoniacal est en effet détruit par la

chaleur en libérant à nouveau l'acide oléique, ainsi que l'a montré l'expérience suivante :

Nous avons pesé dans un erlenmeyer une quantité déterminée d'acide oléique, auquel nous avons ajouté la quantité correspondante d'ammoniaque titrée. Le tout a été placé après agitation dans l'étuve à 80° C où le mélange s'est d'abord pris en masse gélatineuse, puis séparé en deux phases : une couche huileuse surnageante, et une couche aqueuse. Cette dernière a été chassée par chauffage une nuit à l'étuve à 100-110° C. Le récipient a été alors taré après refroidissement. Le poids du résidu était le même que celui de l'acide oléique introduit (27).

2° TENEUR EN SAVON D'UNE ÉMULSION. — Elle a été déterminée par titrage de l'acide oléique dans l'extrait sec de 5 centimètres cubes d'émulsion, obtenu comme il a été dit plus haut.

L'extrait est repris par une petite quantité d'alcool bouillant, suffisante pour dissoudre l'acide oléique et détacher l'huile du verre, en agitant. On obtient ainsi une émulsion grossière de l'huile dans la solution alcoolique d'acide oléique. Après refroidissement on ajoute 0,5 centimètre cube de bleu de bromothymol (solution alcoolique à 0,04 %) et titre avec de la soude N/10 jusqu'à coloration vert foncé ou bleue (28). Le titrage doit être poussé jusqu'à coloration

(27) En laissant encore plusieurs jours le récipient à l'étuve à 100-110° C, il se produit un brunissement du résidu correspondant à une perte de poids. Ce chauffage, prolongé pendant une longue période, aboutit à la prise en masse d'un produit gélatineux, insoluble dans l'eau et les solvants organiques, et très difficile à attaquer par le mélange sulfochromique.

Il est donc à éviter de laisser les matières dans l'étuve plus longtemps qu'il n'est nécessaire pour le séchage, c'est-à-dire une nuit.

(28) Le virage du bleu de bromothymol du jaune vert au bleu s'effectue à $pH = 7,0$. Mais la teinte jaunâtre, donnée au liquide par la présence des gouttelettes d'huile, empêche la plupart du temps d'arriver à la teinte bleue. En ce cas, la couleur passe au vert clair, et vire à la goutte au vert foncé. On ajoute une goutte encore ; si elle ne produit pas de coloration bleue, on prend le premier chiffre, sinon le second.

persistante, après une agitation énergique. Les gouttelettes d'huile retiennent en effet de petites quantités d'acide oléique qui — à la saturation — repassent en solution, en sorte que le virage revient au vert clair.

La précision de ce titrage n'est pas très grande, à cause des faibles volumes de soude employés. Ceux-ci sont de l'ordre de 2 à 3 centimètres cubes, en sorte qu'une erreur absolue de 0,1 centimètre cube provoque immédiatement une erreur relative de 3-4 % sur le résultat. Toutefois, il nous a permis d'obtenir des résultats intéressants dans l'examen des matières fixées sur la fibre.

3^o GROSSEUR DES PARTICULES. — La connaissance la plus complète que l'on puisse avoir d'une émulsion au point de vue de la grosseur des particules est évidemment obtenue par la numération. Celle-ci donne, en effet, les proportions relatives des particules de différents diamètres.

I. — Pour cela, une préparation microscopique est faite en diluant une gouttelette fine de l'émulsion — prélevée avec un agitateur effilé — avec une goutte de solution de gélatine tiède (29). Les deux gouttes sont soigneusement mélangées avant de les recouvrir de la lamelle, afin d'avoir une préparation bien homogène. Après refroidissement, la préparation est photographiée (grossissement du microscope : 250 ; tirage de la chambre : 30 centimètres). Une division en $1/10^e$ de millimètre, photographiée dans les mêmes conditions, permet de déterminer le grossissement de l'ensemble photographique ($d \times 450$). Les épreuves sont examinées avec une loupe binoculaire ($d \times 10$), et l'on compte dans la partie centrale de chacune le nombre de particules des différents diamètres.

(29) *Préparation de la gélatine* : préparer :

A						B					
{	Glycérine . 50 gr.					{	Sulfocinate d'ammoniaque . 10 gr.				
	Phénol . 0,5 gr.						H^2O 50 gr.				
							N H^3 jusqu'à éclaircissement.				
Dissoudre dans B : 5 gr. de gélatine, puis ajouter A.											

Nous avons éprouvé certaines difficultés à obtenir des épreuves suffisamment nettes pour supporter cette numération. Ceci provient de ce que la différence des diamètres extrêmes des particules est très grande, en sorte que les plans équatoriaux des plus petites se trouvent à des distances de l'objectif pouvant varier d'une dizaine de μ . Par cela, la mise au point est rendue assez difficile et doit être faite sur un plan moyen. De plus, la couleur des globules étant peu différente de celle du milieu de dispersion, la netteté est encore diminuée.

Nous avons essayé d'obvier à cela en utilisant une propriété mise en évidence par SISLEY (30). D'après une expérience de cet auteur, les globules de certaines émulsions auraient le pouvoir d'adsorber superficiellement des matières colorantes à poids moléculaires élevés. L'introduction dans l'émulsion à examiner de benzopurpurine ne nous a donné aucun résultat ; avec le noir diamine nous avons observé à l'œil un léger grisaillement des globules d'huile, insuffisant toutefois pour améliorer la netteté des épreuves photographiques.

Nous avons alors essayé de colorer le mélange d'huile et d'acide oléique, avant l'émulsion, au moyen de quantités de plus en plus fortes de colorants pour graisses. Nous avons ainsi essayé le Rose O L G — Ponceau insoluble O L G — Rouge-foncé insoluble O L G — Oléate de noir D (Compagnie des Matières colorantes de Saint-Clair-du-Rhône). Seul ce dernier colorant nous a donné une amélioration sensible de la netteté des épreuves ; encore faut-il l'employer en quantité considérable (10 % du poids d'huile). La matière colorante risque alors de jouer son rôle dans la fixation de l'émulsion sur la fibre ; aussi, n'avons-nous pu employer cet artifice que pour étudier le processus de la fixation, sans chercher à en tirer des données numériques.

(30) Cf. L. MEUNIER, *Chimie des Colloïdes et Applications industrielles*, p. 108 (Paris, Baillières, 1924).

II. — Nous avons été, par là, amené à abandonner la méthode précédente et à nous contenter de déterminer le diamètre moyen des particules des émulsions, au moyen de l'hématimètre de Hellige. Connaissant le poids de matière émulsionnée, sa densité, et le nombre de particules contenus dans un volume déterminé d'émulsion, il est facile d'en tirer le diamètre moyen des globules.

Mode opératoire. — Deux cas sont à envisager suivant que la mesure doit porter :

1^o Sur une émulsion concentrée telle qu'elle sort de la supercentrifuge ;

2^o Sur la même émulsion, déjà diluée à 10 fois son volume, prête pour l'emploi.

Dans le premier cas, la dilution pour le décompte se fait de 0,5 à 100, et de 0,5 à 10 dans le second cas, utilisant l'une ou l'autre des pipettes-mélangeurs de l'hématimètre.

0,25 millimètres correspondant sur l'échelle logarithmique du réticule à 0,475, la surface totale de la grille (voir la figure de la page suivante) couvrirait donc :

$$\frac{(0,25)^2}{0,475} = \frac{0,0625}{0,475} \text{ millimètres carrés.}$$

et chacun des petits carrés :

$0,0625 : (0,475 \times 25) = 0,0025 : 0,475$ millimètres carrés
soit pour la totalité de la surface hachurée : (31)

$$\frac{0,0025 \times 24}{0,475} \text{ millimètres carrés.}$$

L'épaisseur de la cuvette de numération étant de 0,1 millimètre, ceci correspondait donc à un volume :

$$V = \frac{0,0025 \times 2,4}{0,475} \text{ millimètres cubes.}$$

Pour chaque mesure, deux décomptes ont été effectués à

(31) Le décompte ne pouvait porter sur la totalité de la grille, une partie du dernier carré se trouvant hors du champ visuel de notre oculaire.

deux places différentes de la préparation. L'addition des nombres de particules trouvés donnait un chiffre N correspondant à un volume égal à $2 \times v$, et le nombre des particules contenues dans 1 millimètre cube de la préparation était alors :

$$\frac{N}{2 v} = \frac{N \times 0,475}{0,005 \times 2,4}$$

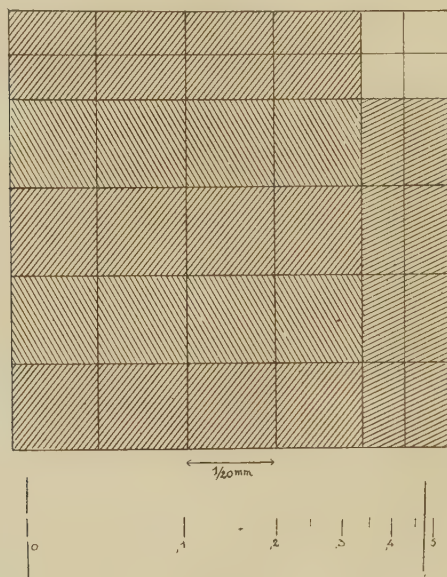


FIG. 1.

ce qui correspond, pour 1 millimètre cube d'émulsion primitive non diluée, à un nombre de particules égal à

$$n = \frac{N \times 0,475 \times 200}{0,012}$$

Soit, d'autre part P le poids de matière contenu dans 5 centimètres cubes d'émulsion (32) (en milligrammes). Un millimètre cube contient :

$$\frac{P}{5.000} \text{ milligrammes,}$$

(32) Cf., p. 23.

Soit R le rayon moyen des bulles et V leur volume :

$$V = 4/3 \pi R^3$$

or, si p est leur poids et d la densité de l'huile, on a :

$$p = d \times V = d \ 4/3 \pi R^3$$

soit pour n bulles :

$$n \times p = n \times d \ 4/3 \pi R^3$$

Or, ceci est égal à $\frac{P}{5.000}$,

d'où l'on tire :

$$R^3 = \frac{3 P}{n \times d \times 4 \times \pi \times 5.000}$$

or, nous savons que :

$$R = \text{inconnu}$$

$$d = 0,9173 \text{ (32 bis)}$$

$$n = \frac{N \times 0,475 \times 200}{0,012}$$

donc :

$$R^3 = \frac{3 P \times 0,012}{N \times 0,475 \times 200 \times 0,9173 \times \pi \times 20.000}$$

Soit :

$$R^3 = \frac{P}{N} \times A \quad [\log. A = \bar{9},81789]$$

et

$$R = \sqrt[3]{\frac{P}{N} \times A}$$

Le pH ne peut être considéré comme facteur caractéristique d'une émulsion. Des émulsions préparées avec diverses proportions d'oléate d'ammoniaque possèdent le même pH = 9,2 — 9,4, ne changeant pas avec le temps.

III. — Méthode employée pour la fixation des émulsions sur la laine.

1^o PRÉPARATION DE LA LAINE. — La laine filée ou tissée que l'on trouve dans le commerce contient toujours une quantité notable de matières grasses et de savon, provenant de sa manufacture. De plus, elle est généralement blanchie au gaz sulfureux, qui lui laisse toujours une certaine acidité. Ce dernier facteur a toutefois été négligé. Chaque série d'opérations portant sur de la laine d'une même pièce ou pelote, la comparaison des résultats était donc possible. Nous avons étudié ultérieurement, dans un chapitre spécial, l'influence du pH de la laine sur l'adsorption des matières grasses (33).

La laine employée a donc été simplement dégraissée par extraction au Soxhlet (pendant un jour) avec le mélange utilisé pour extraire les matières adsorbées (34). Les bandes de tissu doivent être soigneusement roulées dans l'appareil, pour éviter une cassure de la torsion des fils aux endroits pliés.

Nous nous sommes enfin assuré, avant d'utiliser une nouvelle pièce, de l'absence de fibres cotonneuses, par un essai à l'acide sulfurique concentré.

2^o MÉTHODE DE FIXATION. — Le simple contact de la fibre et de l'émulsion ne nous a donné aucun résultat satisfaisant, que ce soit avec de la laine filée ou tissée, quelles que soient la durée et les conditions du contact. L'agitation continue (culbuteur mécanique) des flottes de laine dans une émulsion produit un feutrage des fils, très difficile à démêler. Une bande de molleton, trempée pendant deux heures dans une émulsion contenant 10 grammes d'huile par

(33) CL., p. 53.

(34) CL., p. 34.

litre, fixe une quantité de 14-16,5 % de son poids. Mais elle a ensuite un toucher gras, qui montre que cette irrégularité doit être attribuée à une rupture plus ou moins accentuée de l'émulsion sur la fibre. On obtient ainsi une lubrification, qui peut se faire beaucoup plus simplement sans passer par l'émulsion.

Nous avons attribué cette rupture à une action *de surface*, principalement des poils de laine extérieurs au fil — et par conséquent au tissu. En conséquence, nous avons cherché à faire passer l'émulsion, d'une manière régulière, au sein même du fil et du tissu, par filtration. Le procédé que nous avons employé nous a été inspiré par le système de LUMIÈRE (34 bis), pour le lavage des précipités. Nous avons donc fait siphonner nos émulsions à travers des bandes de tissu, chaque fil formant canal.

Mode opératoire. — Nous avons employé pour ces essais des bandes de molleton de laine épais, taillées au gabarit, de 50×4 centimètres. Nous avons pris soin de les couper droit-fil, et de prendre la longueur dans le sens de la chaîne. A chaque extrémité, nous avons enfilé une aiguille fine, dont l'une était lestée en son milieu au moyen d'un plomb de 10-12 grammes. Enfin, nous avons établi un repère, au moyen d'une troisième aiguille, à 10 centimètres exactement de l'extrémité lestée.

L'émulsion à fixer est diluée, en sorte de contenir 10 grammes d'huile par litre, et placée dans le vase B (fig. 2) jusqu'à un trait de repère. Le récipient A est destiné à maintenir le niveau constant dans B, en l'alimentant par son robinet inférieur réglé sur le siphonnage.

La bande de tissu, après avoir été plongée entièrement dans l'émulsion pendant quinze secondes, pour mouiller les fils, est égouttée rapidement et placée comme le montre la figure, l'extrémité lestée plongeant dans B, l'aiguille-repère

sur le bord du vase, les 40 centimètres restants pendant librement au-dessus d'une éprouvette graduée. Quand on a recueilli dans ce récipient le volume désiré d'émulsion filtrée par siphonnage, la bande est retirée et suspendue

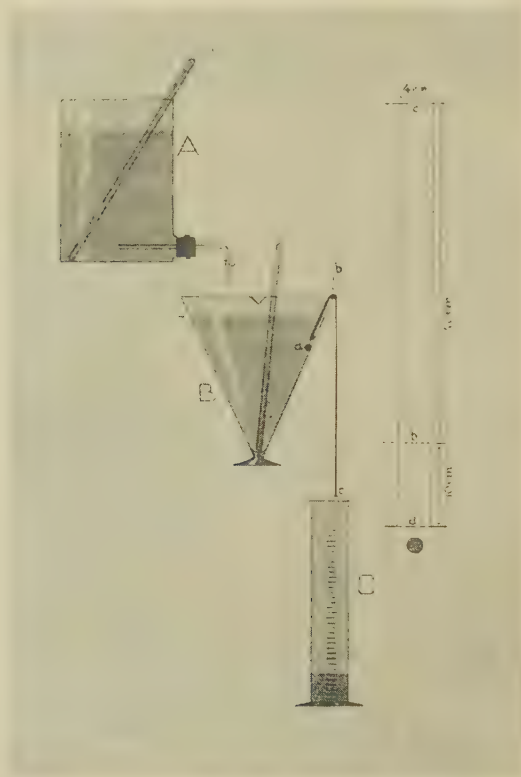


FIG. 2.

pour le séchage par l'extrémité non lestée. Pour la détermination ultérieure des matières adsorbées par la fibre, la seule partie filtrante, comprise entre cette extrémité et l'aiguille-repère, sera examinée.

Il est important que le vase B soit de forme conique ou tronconique, pour éviter que la bande filtrante extérieure

ne se colle par capillarité contre la paroi, créant ainsi un canal dérivateur de l'émulsion. Il faut, en outre, prendre soin d'agiter l'émulsion à des intervalles assez rapprochés, pour éviter le crémage dans ce récipient.

La vitesse d'écoulement du liquide, mesurée par les temps nécessaires au passage de 50 centimètres cubes de l'émulsion filtrée, est constante pendant la durée de la filtration. Dans nos premiers essais, la laine avait été préalablement mouillée à l'eau, égouttée, puis mise en place pour le siphonnage. Nous avons alors constaté que la vitesse d'écoulement diminuait assez rapidement avec le temps. Ceci, en accord avec les expériences de RAULIN (35), peut être attribué à la variation progressive de la composition du liquide filtrant, dilué au début par l'eau d'imprégnation (en quantité d'ailleurs variable d'un essai à l'autre).

C'est à cause de cette eau, qui risquait de changer la raison de l'adsorption, et nous empêchait en tout cas de savoir exactement le volume d'émulsion filtrée, que nous avons préféré mouiller les bandes dans l'émulsion elle-même, comme il est indiqué ci-dessus. Il fallait toutefois s'assurer préalablement que cette trempe, si rapide fût-elle, ne fixait pas déjà sur le tissu une quantité importante de matières, cela surtout par rupture de l'émulsion sur la fibre. Pour cela nous avons essoré à fond une bande trempée pendant quinze secondes, et nous avons déterminé les matières fixées. Leur pourcentage, par rapport au poids de laine, n'était que 2,62, et le toucher de la bande n'était pas gras. Ceci peut donc être attribué à un amorçage de l'adsorption, et non à une rupture de l'émulsion.

Il faut éviter tout pli de la bande avant l'opération, car ensuite les matières viennent s'accumuler à cet endroit. Ceci a été mis en évidence lors des essais que nous avons faits avec des émulsions colorées. Les endroits pliés étaient

(35) NOTE sur la filtration des liquides à travers la laine, présentée à la *Société d'Agriculture, Histoire naturelle et Arts utiles de Lyon*, le 13 avril 1883.

marqués par des traits beaucoup plus foncés que le reste de la bande.

IV. — Détermination des matières fixées.

Nous avons effectué cette détermination par extraction de la bande, après filtration, au Soxhlet (36). Il est d'usage courant d'employer successivement, pour de telles déterminations, l'éther sulfurique — ou l'éther de pétrole — puis l'alcool. Nous avons constaté que des bandes ainsi extraites donnaient encore un résidu appréciable par une extraction ultérieure. Le fait a d'ailleurs été également constaté par P. KRAIS et K. BILTZ (37), qui ne proposent pas cependant de meilleure méthode que la répétition des deux extractions.

Pour l'éviter, nous avons essayé d'utiliser différents solvants, de l'huile ou du savon, sans amélioration des résultats. Nous avons alors été amené à essayer des mélanges azéotropiques de deux solvants des deux corps en présence. Nous avons ainsi opéré plusieurs essais avec des combinaisons de benzine, alcools méthylique ou éthylique, acétone, etc.

Celui de ces mélanges qui nous a donné les meilleurs résultats est l'azéotrope, *benzine-alcool éthylique*, dans les proportions moléculaires de 100 à 44,8 (données par les tables des constantes physiques). Ceci correspond en volumes aux proportions suivantes :

Benzine : 865 centimètres cubes ;
Alcool éthylique : 259 centimètres cubes.

L'extraction est poursuivie pendant une durée de six à sept heures, le solvant distillé, et l'extrait séché pendant

(36) Nous avons dû employer des Soxhlets entièrement en verre, avec rodages, n'ayant pu arriver à débarrasser totalement les bouchons de leurs matières extractibles.

(37) *Leipz. Monatschr. f. Textil-Ind.*, 44, p. 69 (1929).

une nuit à l'étuve à 100-105° C. La fiole d'extraction ayant été préalablement tarée, sa pesée, après refroidissement, donne directement le poids des matières extraites. D'autre part, la bande traitée est exposée à l'air pendant une nuit, et pesée à son tour pour avoir le poids de laine brute, auquel sont rapportées les matières fixées.

Nous avons ainsi obtenu une extraction complète, à 0,2 % près. Ceci peut être considéré comme négligeable, étant donné les nombreuses causes d'irrégularités qui peuvent se faire jour dans le processus même de la fixation.

La teneur en acide oléique des matières extraites, et par conséquent en savon des matières fixées, a été faite comme pour l'extrait sec de l'émulsion elle-même (38):

(38) Cf., p. 24.

CHAPITRE II

MESURES EXPÉRIMENTALES

Avant de songer à déterminer les quantités de matières grasses fixées par des bandes de molleton ensimées dans diverses conditions, il était nécessaire de connaître le processus de la fixation, en particulier le volume d'émulsion nécessaire à la saturation.

Pour cela nous avons opéré de trois manières différentes, qui nous ont conduit au même résultat.

1^o *Siphonnage de quantités croissantes d'une même émulsion.* — Nous avons employé pour ces essais une émulsion préparée à partir d'un mélange contenant 10 % d'acide oléique. Après siphonnage de différents volumes, les bandes ont été extraites, et les quantités de matières fixées sont données dans le tableau II, qui se rapporte à deux molletons différents A et B (39).

TABLEAU II

	Molleton A				Molleton B				
Volume écoulé (cm ³). .	25	50	75	100	175	250	325	400	475
Mat. fixées % de laine .	3,06	3,86	5,67	6,67	5,7	7,6	7,5	7,95	7,95

Ces résultats sont mis en évidence par les courbes I de la figure 3.

(39) Les valeurs absolues des matières fixées par des molletons provenant de deux pièces différentes sont, on le voit, très variables. Seule, l'allure du phéno-

2^o *Détermination de l'extrait sec de l'émulsion filtrante.* — Au cours du siphonnage de cette même émulsion sur une seule bande, nous avons prélevé, de 50 en 50 centimètres cubes, une prise de 5 centimètres cubes, qui a été évaporée à sec dans une capsule tarée.

Les résultats de cette expérience, qui sont donnés par le tableau III, montrent une augmentation régulière des matières contenues dans l'émulsion filtrante, ceci jusqu'à une limite atteinte pour 400 centimètres cubes de liquide écoulé.

TABLEAU III

Volume écoulé (cm ³). .	150	200	250	300	350	400	450
Extrait sec (mgr.) . . .	30,7	33,5	35,2	35,4	37,6	38,9	38,8

Il faut remarquer ici que nous n'avons pu arriver à retrouver dans l'émulsion filtrante la même quantité de matières que dans l'émulsion originale. Celle-ci, pour le même volume de 5 centimètres cubes, contenait 41,6 milligrammes de matières. Nous n'avons pu expliquer ce phénomène que par la difficulté que présente, pour les grosses particules, l'accès au point culminant de la bande siphonnante.

3^o *Numération de l'émulsion filtrante, à différents stades de l'opération.* — Nous avons opéré, avec une émulsion préparée à partir d'un mélange à 10 % d'acide oléique, coloré avant émulsion, par de l'oléate de noir D, comme il a été exposé au premier chapitre (40). Les résultats obtenus, rapportés à 1.000 bulles comptées, sont donnés par le tableau IV. Les chiffres contenus dans ce tableau montrent immédiatement que la saturation du molleton par l'émulsion est atteinte, dans les conditions de l'expérience, après

même est conservée. Il importe donc, et nous nous y sommes conformé par la suite, de n'employer, au cours d'une série d'essais, que des bandes provenant de la même pièce.

(40) Cf., p. 26.

filtration de 400 centimètres cubes. En effet, nous retrouvons, une fois ce volume écoulé, une émulsion contenant toutes les grosseurs de particules numérees dans l'émulsion originale. De plus, ces particules se trouvent à nouveau dans des proportions identiques les unes par rapport aux autres, aux erreurs de numération près.

TABLEAU IV

Volumés écoulés (cm ³)	Nombre des particules (rapporté à 1000)										
	1 μ	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Avant . .	698,7	201,5	46,7	25,8	12,6	8,4	3,5	1,4	0,7	»	0,7
1 ^{re} goutté	693,4	213,0	52,0	21,5	10,5	5,3	2,2	1,3	0,4	0,4	»
50	787,2	141,0	42,7	16,4	9,1	1,8	1,8	»	»	»	»
100	745,2	171,0	55,0	18,4	6,3	2,8	0,7	0,3	0,3	»	»
150	761,9	141,0	58,8	24,2	8,9	2,9	1,4	0,6	0,3	»	»
200	779,2	128,5	48,7	22,4	13,5	5,8	1,9	»	»	»	»
250	786,2	130,0	50,6	19,7	10,7	1,4	1,4	»	»	»	»
300	783,2	138,0	52,5	15,4	5,5	3,5	1,5	»	»	»	»
350	699,4	194,5	56,4	27,4	13,0	4,3	2,4	2,4	0,5	»	»
400	692,7	189,0	59,5	28,0	14,0	7,0	5,3	0,9	1,8	0,9	0,9
450	691,3	202,0	53,2	26,3	12,6	6,5	4,1	2,0	1,2	0,4	0,4

Ceci est mis en évidence, de façon plus nette, par les courbes de la figure 3, représentant la variation des pourcentages de particules de chaque diamètre, au cours de l'opération.

Dans ces courbes, trois faits principaux sont à remarquer avant la saturation :

- Augmentation du nombre des particules de 1 μ ;
- Diminution des particules de 2 μ à 7 μ , considérable surtout pour les premières ;
- Disparition des particules de 8 μ et au-dessus.

Le premier de ces faits n'est que le résultat des deux autres, les chiffres obtenus étant rapportés à 1.000 bulles comptées. Il permet toutefois de supposer que les particules

de $1\ \mu$ sont trop fines, et traversent la laine sans se laisser adsorber par elle.

Des deux derniers, il est possible de conclure que, *numériquement*, les particules de $2\ \mu$ sont celles qui se prêtent le mieux

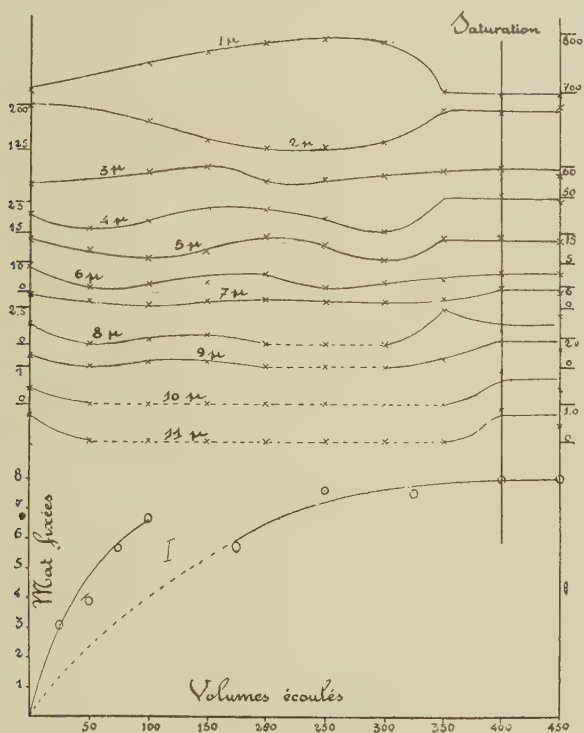


FIG. 3

à l'adsorption, l'affinité absolue de la laine pour les globules d'huile diminuant au fur et à mesure que leur diamètre augmente. Mais si l'on considère le poids de matières fixées par l'adsorption des globules, la différence de grosseur est telle que ce sont surtout les grosses particules qui régissent *quantitativement* la fixation.

A titre de contrôle nous avons mesuré, avec l'hématimètre, le diamètre moyen de l'émulsion utilisée. Nous l'avons trouvé de $2,38\ \mu$. En le calculant sur les bases de

la numération effectuée au tableau IV, il est de 2,34 μ , soit pratiquement identique. De même, au cours d'un autre essai, nous avons recueilli quelques gouttes après filtration de 200 centimètres cubes, et nous avons mesuré le diamètre moyen, qui était de 2,14 μ . Calculé sur les bases de la numération du tableau IV, il devrait être seulement de 2,012 μ , mais ce résultat est cependant acceptable, les deux déterminations ayant été faites au cours de deux opérations différentes. Nous avons ainsi confirmé la diminution de la grosseur moyenne des particules pendant la durée de l'opération de fixation.

Pour mettre mieux en évidence la distribution des particules, nous avons tracé dans la figure 4 les courbes de répartition de l'émulsion originale (courbe I), et de l'émulsion filtrante après 200 centimètres cubes (courbe II). Ces courbes présentent une allure absolument identique à celles qu'ont établi HARKINS et BEEMAN (41) pour des émulsions d'huiles minérales, du type : huile dans l'eau.

En résumé, il ressort de ces expériences :

1^o La saturation de la laine par l'émulsion est — dans les conditions des expériences — complète, après écoulement d'un volume de 400 centimètres cubes. Au cours des essais ultérieurs nous avons laissé écouler 450 centimètres cubes, pour plus de sécurité ;

2^o Les matières contenues dans l'émulsion filtrée sont plus abondantes à mesure que l'on se rapproche de la saturation. A partir de ce moment, l'émulsion filtrante reste identique à elle-même, et à l'émulsion originale, par la distribution de ses particules ;

3^o Les particules de 1 μ (et au-dessous) passent sans être adsorbées. Celles de 2 μ sont numériquement les plus actives (mais l'adsorption est cependant régie quantitativement par les grosses particules, en raison de leur volume plus important).

(41) *J. Am. Chem. Soc.*, 51, p. 1674 (1929).

Ayant ainsi établi le processus de la fixation, nous avons abordé l'étude des divers facteurs susceptibles d'influer sur les rapports de la fibre et de l'émulsion. Nous avons donc étudié successivement :

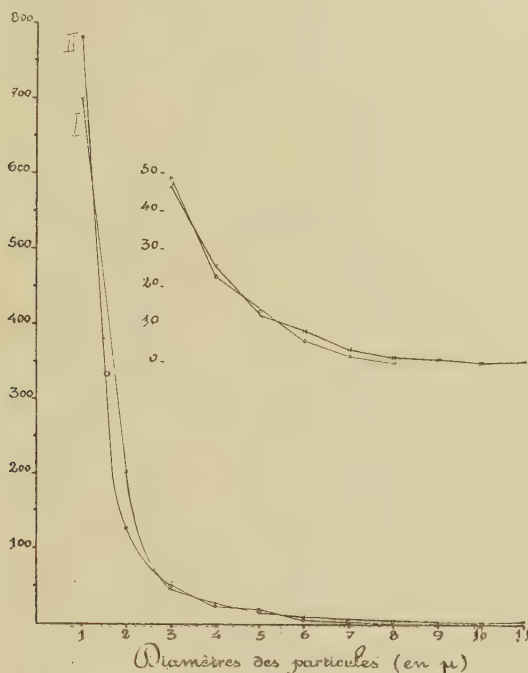


FIG. 4

- Influence de la teneur en savon de l'émulsion ;
- Influence de la grosseur des particules ;
- Influence du pH de la laine ;
- Influence du vieillissement à l'air des bandes ensimées.

A. — Influence de la teneur en savon.

Nous avons préparé, de la manière décrite dans le précédent chapitre (42), une série d'émulsions, avec des mélanges :

(42) Cf., p. 22.

huile-acide oléique, contenant de 1 % (huile naturelle) à 20 % de ce dernier constituant. La première de ces émulsions casse très rapidement, surtout par dilution, et nous n'avons pu employer que celles de 2 à 20 %.

Pour simplifier l'exposition de nos expériences nous exprimerons, dans tout ce qui va suivre, la teneur en savon de l'émulsion, par ce coefficient d'acide oléique pour 100 du mélange émulsionné.

1^o *Mesure des diamètres moyens.* — Les chiffres que nous avons obtenus sont donnés dans le tableau V. On y voit que les diamètres moyens sont sensiblement identiques pour des teneurs en savon allant de 2 à 10 %. Toutefois, pour les émulsions à forte teneur en savon, il se trouve légèrement augmenté. Nous ne croyons pas, cependant, qu'il y ait lieu d'attribuer à cette très faible différence une influence sensible sur la fixation des matières grasses. Il nous semble possible de considérer pratiquement ces émulsions comme identiques.

TABLEAU V

Teneur en savon	D. : moyen (en μ)
2	2,39
3	2,24
4	2,30
5	2,38
6	2,34
7	2,32
8	2,30
9	2,34
10	2,38
17	2,46
20	2,48

2^o *Influence de la teneur en savon sur la quantité de matières fixées.* — Nous avons fixé sur une série de bandes d'un même

molleton A des émulsions de 2 à 9 % de savon. Les chiffres obtenus, réunis dans le tableau VI, sont illustrés par la courbe I de la figure 5 (partie pleine).

TABLEAU VI

Molleton A

Teneur en savon	Matières fixées (gr.)	Poids de laine (gr.)	Matières fixées %
2,0	1,0616	5,8829	18,05
3,0	0,8377	5,8865	14,23
4,0	0,7906	5,8599	13,49
5,0	0,6738	5,9765	11,27
6,0	0,7814	6,0796	12,85 (?)
7,0	0,5523	6,0055	9,20
8,0	0,5160	6,0153	8,58
9,0	0,5080	5,9584	8,53

Pour définir l'allure de la fin de la courbe — et vérifier cette première partie sur un autre tissu — nous avons fait une nouvelle série d'essais, avec un autre molleton B. Les résultats obtenus ont été numériquement très inférieurs ; ils sont donnés par le tableau VII.

TABLEAU VII

Molleton B

Teneur en savon	Matières fixées (gr.)	Poids de laine (gr.)	Matières fixées %
3,0	0,5165	5,7197	9,0
4,0	0,4619	5,6640	8,18
7,0	0,3507	5,7671	6,08
9,0	0,3335	5,7020	5,85
	0,2841	5,5567	5,04
14,0	0,3305	5,7000	5,81
	0,3048	5,7075	5,35
17,0	0,2676	5,6650	4,72
20,0	0,2220	5,7249	3,88

Ils sont représentés par la courbe II de la figure 5. En établissant les rapports des quantités de matières fixées sur les deux séries par les émulsions communes, nous avons respectivement :

Teneur en savon :	3,0.	1,58	} Moyenne : 1,56
—	4,0.	1,64	
—	7,0.	1,52	
—	9,0.	1,55	

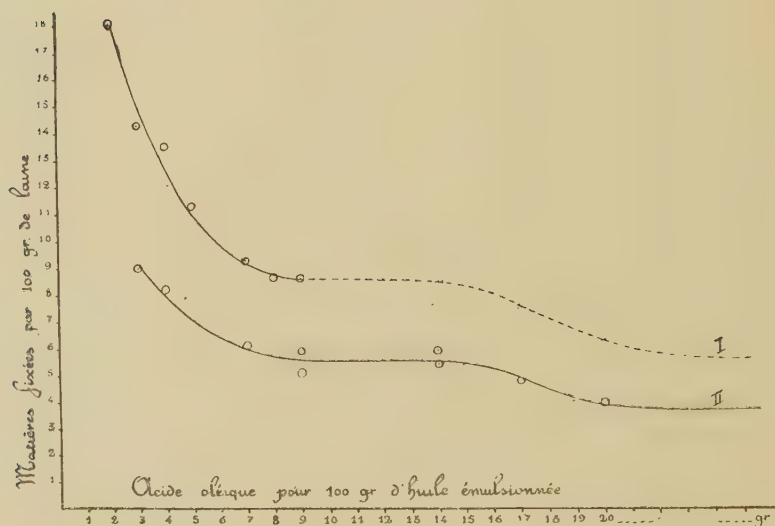


FIG. 5

Les deux courbes peuvent donc être considérées comme homothétiques, et la fin de la courbe I construite par interpolation (partie pointillée). Le fait principal à retenir de l'examen de ces courbes est la diminution, très rapide au début, de la quantité de matières fixées, au fur et à mesure que croît la teneur en savon. Cette diminution se ralentit pour aboutir à un palier ; pour des teneurs en savon allant de 8,5 à 14-14,5 %, les quantités de matière fixée sont constantes — toutes conditions identiques par ailleurs — au delà elles diminuent légèrement.

Au cours de l'opération les particules sont sollicitées en

sens contraires : par la laine, qui tend à les adsorber, et le savon, qui tend à les en arracher. Ce palier correspond évidemment à un équilibre momentané de ces deux influences.

3^o *Variation de l'acidité des matières fixées.* — La mesure de l'acidité des matières fixées sur la laine nous a donné des chiffres d'acide oléique bien supérieurs aux quantités introduites dans les mélanges émulsionnés, ainsi que le montre le tableau VIII. Nous avons alors pensé que le brassage considérable, subi par l'huile pendant le passage à la super-centrifugeuse, pouvait la saponifier partiellement. C'est pourquoi nous avons dosé l'acidité dans les extraits secs des émulsions employées. Les chiffres obtenus ont été placés en regard des précédents dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII

Acide oléique % du mélange à émulsionner	Acide oléique % des matières grasses émulsionnées	Acide oléique % des matières grasses extraites de la laine
2,0	6,45	3,50
3,0	6,50	5,97
4,0	6,85	6,65
5,0	7,0	6,77
6,0	8,10	7,67
7,0	7,65	6,9
8,0	8,45	8,77
	9,2	11,2
9,0	9,45	12,35
10,0	11,4	12,25 (?)
14,0	»	18,1
17,0	17,9	20,1
20,0	21,0	24,3

Les chiffres de ce tableau semblent bien confirmer cette hypothèse. Ils permettent en effet de constater un accroissement de l'acidité par le fait de l'émulsification. Cet accrois-

sement est considérable pour de faibles teneurs en savon, puis diminue quand celles-ci augmentent, pour devenir pratiquement constant. Les courbes :

I : acide oléique % du mélange émulsionné,

II : acide oléique % de l'extrait sec de l'émulsion de la figure 6 permettent de mieux se rendre compte de l'allure de ce phénomène. La partie comprise entre ces courbes correspond en effet à la partie de l'huile qui s'est saponifiée.

Nous voyons qu'au début de la courbe, quelle que soit la quantité d'acide oléique, la saponification dans l'appareil la ramène toujours à la proportion de 6,5-7 %.

Il nous semble possible d'en conclure que c'est là une quantité minima d'acide oléique nécessaire à la formation d'une émulsion stable dans les conditions de nos expériences. Puisque, en effet, pour des teneurs plus faibles, l'huile est saponifiée pour la ramener à ce chiffre, c'est donc qu'elle est insuffisamment protégée contre les influences extérieures. Par le brassage subi dans la supercentrifugeuse ces influences agissent brusquement et forment le surplus de savon nécessaire à la protection. Sans cela leur action lente et irrégulière provoquerait évidemment une séparation plus ou moins rapide des phases en présence.

Par la suite, et lorsque cette teneur en savon a été atteinte, il se produit toujours une légère saponification, qui augmente régulièrement la teneur en savon de 1 % environ.

Si nous examinons maintenant la courbe III de la figure 6, représentant l'acidité des matières fixées, nous pouvons tirer des conclusions sur les transformations que subit l'émulsion lorsque sa teneur en savon augmente.

Nous constatons en effet sur cette courbe trois zones bien distinctes :

a) Au début, elle se confond pratiquement avec la courbe II, sauf pour le premier point, mais cela doit être attribué à une rupture de l'émulsion sur la fibre. Nous

sommes en droit d'en conclure que, pendant cette période, l'acide oléique est fixé dans les proportions exactes de sa présence dans l'émulsion, quelle que soit la forme sous laquelle il existe dans cette émulsion.

b) La courbe monte rapidement, pour devenir ensuite parallèle aux deux autres courbes, mais au-dessus de la courbe II.

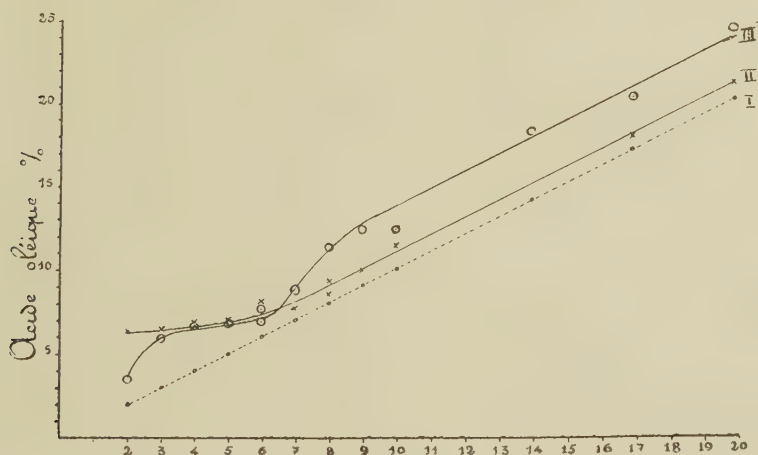


FIG. 6

Il est bien évident, étant donné la forte hydrolyse qui sollicite le savon ammoniacal, que celui-ci doit se trouver dans l'émulsion sous trois formes :

- 1° A l'état de film protecteur, fortement polarisé par l'huile d'une part et l'eau ;
- 2° En simple dissolution dans l'huile des particules ;
- 3° En solution très fortement hydrolysée dans l'eau de dispersion.

Pour de faibles teneurs en savon, la plus grande partie de celui-ci est utilisée pour former le film protecteur, sans toutefois exclure les deux autres formes. Lorsque cette teneur augmente, et que le film est solidement constitué,

l'augmentation va se faire principalement sentir dans les deux autres formes. En particulier, le savon hydrolysé va se trouver en quantité assez sensible pour exercer de son côté une action saturante sur la laine. C'est le début de ce phénomène et son développement qui sont marqués par le redressement de la courbe III.

Or, nous pouvons constater que c'est à 6,5 % de savon que s'opère ce changement. C'est là une confirmation de la nécessité qu'il y a d'utiliser cette teneur en savon pour obtenir une émulsion bien protégée.

c) A partir d'une teneur en savon de 8,5 % (correspondant à une teneur *réelle* de 9,5 %) la courbe III devient parallèle aux deux autres. On peut supposer qu'à partir de ce moment une augmentation de la teneur en savon n'améliore pas la solidité de l'émulsion, et renforce seulement les quantités de savon se trouvant en solution dans l'huile ou hydrolysées dans l'eau. L'augmentation de l'acide oléique des matières fixées serait alors due à une saturation plus forte de la fibre par le savon hydrolysé en même temps et principalement qu'au savon déposé par les particules au sein desquelles il est en solution.

Il faut remarquer que c'est à ce point (8,5 % de savon) que commence le palier de la figure 5. Or, il correspond évidemment à un maximum de solidité de l'émulsion. Par la suite c'est la grande quantité de savon hydrolysé qui agit d'une façon désorbante et cause une diminution de la quantité de matières fixées.

Nous avons vérifié, pour confirmer notre hypothèse, que l'oléate d'ammoniaque en solution, ou plus exactement en dispersion colloïdale aqueuse, exerçait sur la laine une action saturante.

Nous avons, pour cela, traité des échantillons de laine avec des solutions d'oléate d'ammoniaque de teneur connue. A l'extraction, nous avons obtenu les chiffres suivants, contrôlés par le dosage de l'acidité :

Acide oléique dans la solution

Acide oléique fixé % de la laine

0,2 %

1,2

1,0 %

2,16

Il nous est permis de tirer de ces expériences les conclusions suivantes :

1^o Pour former une émulsion stable, possédant les caractéristiques physiques de celles que nous avons étudiées, une quantité minima de 6,5 % de savon est nécessaire ;

2^o L'accroissement de cette quantité au delà de 8,6 % n'augmente pas la solidité de l'émulsion ;

3^o Le savon se trouve sous trois formes : film protecteur, solution dans l'huile, solution hydrolysée dans l'eau. Sous cette dernière forme il exerce sur la laine une action saturante propre ;

4^o En raison de cette action et du savon en solution dans l'huile, la teneur en savon des matières fixées suit régulièrement celle des matières grasses émulsionnées.

5^o Lorsque la teneur en savon devient assez forte pour que le savon hydrolysé soit en quantité suffisante, il agit d'une manière désorbante sur les particules de matières grasses qui cherchent à se fixer. Ce phénomène se manifeste pour des teneurs en savon supérieures à 14,5 % du poids des matières grasses émulsionnées.

B. — Influence de la grosseur des particules.

Pour obtenir des émulsions de diamètres moyens différents, nous avons opéré de la manière suivante :

Nous avons préparé une quantité suffisante d'émulsion normale, de teneur en savon égale à 10 %, et nous l'avons laissée crêmer pendant dix jours, dans une boule à décanter. Au bout de ce temps, l'épaisseur de la couche crémeuse n'augmentait plus. Nous avons alors séparé les deux couches, et les avons mélangées en diverses pro-

portions. Nous avons ainsi obtenu quatre émulsions différentes, dont les caractéristiques sont données dans le tableau IX.

TABLEAU IX

Numéros	Extrait sec de 5 cm ³ (mgr.)	Dilution des échantillons pour les ramener à la conc. normale avant filtration	Nombre des bulles comptées	D = (μ)	Teneur en savon d'après le titrage du résidu sec
I Couche inf.	114,8	41,3 cm ³ à	560	1,74	39,5
		100 cm ³ .	597		
II Mélange	460,0	10,3 à 100.	678	2,58	14
			723		
III Mélange	719,4	6,6 à 100.	700	2,85	11,2
			725		
IV Couche sup.	708,7	6,65 à 100 cm ³ .	659	3,04	9,5
			670		

Pour les employer, nous les avons diluées dans les proportions données par la troisième colonne, afin d'avoir toujours la même concentration de l'émulsion en matières grasses. Nous voyons par ce tableau que le savon est resté, pour la plus grande partie, dans la couche inférieure, à particules fines (I), en sorte que nous nous sommes trouvé en présence d'émulsions de teneurs en savon très différentes. Pour pouvoir comparer entre eux les chiffres des matières fixées, il nous a fallu les rapporter à ceux fixés par une émulsion de même teneur en savon, et de grosseur de particules normale. Nous avons pour cela utilisé les chiffres donnés par la courbe I de la figure 5. *Ce rapport est appelé dans la suite : coefficient de fixation.* Les chiffres que nous avons ainsi obtenus sont reportés au tableau X.

TABLEAU X

	I	II	III	IV	
Ac. oléique % des matières émulsionnées.	39,5	14	11,2	9,5	
Diamètre moyen (en μ)	1,74	2,58	2,85	3,04	
Matières fixées .	Poids (en gr.) .	0,0727	0,4789	0,6106	0,7446
	Laine (gr.) . .	5,6157	5,4501	5,6102	5,8314
	Mat. fixées, %.	1,29	8,8	10,85	12,75
Coefficient de fixation. . .	Chiffre de la fig. 5 (courbe I)	5,5	8,33	8,4	8,5
	Coefficient . .	23,5 %	105 %	129 %	150 %
Acide oléique % des matières fixées.	52,5	12,1	9,95	8,35	

Examinons d'abord les chiffres d'acidité des émulsions et des matières fixées par elles. Ces chiffres sont illustrés par les courbes :

I : Acide oléique % des matières fixées ;

II : Acide oléique % de l'extrait sec de l'émulsion de la figure 7.

Pour la seule émulsion I nous avons une acidité des matières fixées supérieure à celle de l'émulsion. Ceci est explicable par le fait que les émulsions suivantes contiennent de fortes proportions de grosses particules, qui englobent proportionnellement moins de savon que les fines. En sorte que la quantité de savon nécessaire pour former, sur la totalité des globules, le film protecteur, est beaucoup moins importante. La saturation de la fibre par l'excès d'acide oléique n'est alors pas suffisante pour combler ce déficit.

En ce qui concerne les quantités de matières fixées, nous voyons par la courbe III de la même figure qu'elles augmentent très régulièrement, en même temps que le dia-

mètre moyen des émulsions. Mais, comme il a été dit plus haut, on ne peut pas négliger dans ces observations les différences que nous avons constatées dans les teneurs en savon, qui peuvent occasionner par elles-mêmes des variations très

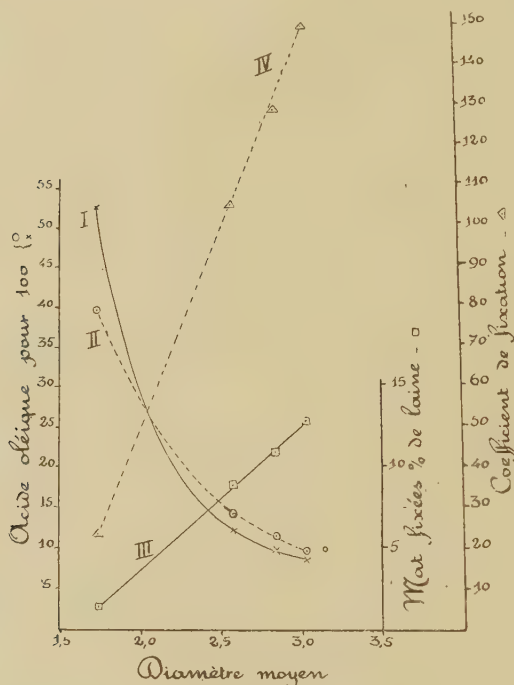


FIG. 7

sensibles du taux de matières fixées. Ayant alors établi la courbe IV (coefficient de fixation), nous avons pu conclure de façon définitive au rapport direct entre les matières fixées et la grosseur des particules.

Ceci est en concordance parfaite avec les résultats obtenus par l'étude de l'émulsion au cours de la fixation (43). De même, le faible coefficient de fixation de l'émulsion I, formée en majeure partie de particules de 1 μ , nous

(43) Cf., p. 38.

confirme la non-adsorption de ces particules, au cours du siphonnage de l'émulsion.

C. — Influence du pH de la laine.

Le procédé que nous avons employé, pour obtenir des bandes de molleton de pH déterminé, a été celui qu'employèrent MM. L. MEUNIER et G. REY (44), dans leurs recherches sur le gonflement de la laine.

Afin d'éviter la présence dans la laine de sels divers, susceptibles de causer des erreurs dans les déterminations ultérieures, ces auteurs ont opéré de la manière suivante :

Des échantillons ont été placés dans des vases clos, en présence de solutions, de titres divers, de soude caustique ou d'acide chlorhydrique. Après équilibre ionique, les échantillons sont enlevés, et le pH du liquide à l'équilibre est immédiatement mesuré. Cette détermination est faite au moyen du comparateur de Hellige, sauf pour les pH inférieurs à 1,5, pour lesquels il n'existe pas d'indicateur coloré. La détermination du pH est faite, dans ce cas, au moyen d'un titrage acidimétrique.

Nous avons ainsi utilisé des bandes dont le pH allait de zéro à neuf. Après la préparation habituelle, elles furent mises en contact pendant une semaine avec les solutions, afin d'obtenir un équilibre certain. Il était important d'utiliser, pour l'ensimage, des bandes débarrassées de l'excès de soude caustique ou d'acide ayant servi à les équilibrer. Ces produits auraient en effet risqué de causer de sérieuses perturbations dans la régularité des résultats. Pour éviter cela, les bandes équilibrées furent essorées à fond à la centrifugeuse à 3.500 tours. Elles furent ensuite manipulées un moment à l'air, pour les sécher, avant l'emploi.

Nous avons employé, pour l'ensimage de ces bandes équilibrées à des pH différents, une émulsion de teneur

(44) Thèse, REY, Lyon, 1927.

en savon égale à 10 %, que nous avons fixée comme d'habitude.

Pour les bandes de pH inférieur à 4,5; nous avons observé, au cours de la filtration, une période plus ou moins prolongée, pendant laquelle le liquide filtrant est presque totalement limpide. Ayant eu la curiosité de prélever 10 centimètres cubes de cette portion — opération sur une bande de pH = 1,03 — et les ayant évaporés à siccité, nous n'avons trouvé qu'un résidu de 0,4 milligrammes. Les chiffres obtenus pour les quantités de matières fixées par 100 grammes de laine sont donnés par le tableau XI.

TABLEAU XI

pH de la laine	Matières fixées (gr.)	Poids de laine (gr.)	Matières fixées	Toucher
0,07	3,7864	5,6495	67	légèr. gras
1,03	3,4490	5,4173	63,5	indécis
2,7	3,5738	5,9485	60,1	non gras
3,5	2,2188	6,0080	36,9	»
4,7	0,4207	5,7680	7,3	»
6,0	0,6426	6,0746	10,55	»
8,9	0,4295	5,8771	7,3	»

On voit, par ces chiffres, que de faibles différences de pH peuvent produire des variations considérables des quantités de matières fixées. Ceci est mis en évidence de façon très curieuse par la courbe I de la figure 8. Nous avons reporté en pointillé, sur cette figure, la courbe trouvée par MM. MEUNIER et REY (45) pour le gonflement de la laine en fonction de son pH.

Nous avons, par ailleurs, déterminé l'acide oléique contenu par les matières fixées sur ces diverses bandes.

Les chiffres que nous avons obtenus sont donnés par le tableau XII.

(45) *Loc. cit.*

TABLEAU XII

pH	0,07	1,03	2,7	3,5	4,7	6,0	6,7	8,9
Ac. oléique % des mat. fixées . .	9,25	9,55	9,6	9,9	13,55	16,6	22,1	29,9

Nous les avons également reportés sur la figure 8, où ils sont représentés par la courbe III.

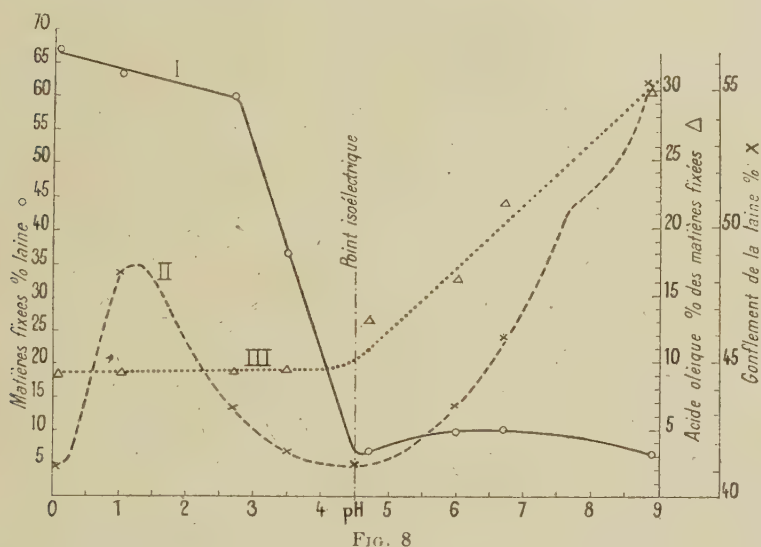


FIG. 8

En examinant la courbe I de cette figure, nous pouvons la décomposer en trois parties, nettement différentes :

1° De pH = 0 à pH = 2,7. Il est possible d'admettre que cette première partie serait horizontale, si l'acidité considérable de la laine ne provoquait pour les deux premiers points une rupture de l'émulsion. *Il est en tout cas remarquable de voir les quantités considérables de matières grasses que peut fixer la laine sans avoir le toucher gras.*

Nous avons prélevé un brin de la bande ayant servi à l'établissement du troisième point et nous l'avons examiné au microscope, avec un fort grossissement. En le comparant à un brin prélevé sur la même bande, après extraction

des matières fixées, nous n'avons pu trouver, ni par éclairage direct, ni par éclairage latéral, aucune différence d'aspect. En particulier, nous n'avons pas trouvé trace de couche huileuse externe. Nous n'avons pas non plus remarqué de différence de diamètre entre les deux brins.

Il faut donc admettre que les matières fixées ont pénétré à l'intérieur de la fibre, et y sont en quelque sorte combinées. Nous avons d'abord pensé à une influence du gonflement de la laine par l'émulsion, mais en ce cas cette première partie de la courbe devrait, comme la courbe II, passer par un maximum pour $\text{pH} = 4,3$. Or nous voyons qu'il n'en est rien. Nous n'avons donc pu déterminer de quelle façon s'effectuait l'adsorption dans cette zone. Cependant l'examen de la partie correspondante de la courbe III (acidité des matières fixées) nous permet de constater deux faits :

a) Composition identique des matières fixées, cela jusqu'au point isoélectrique ;

b) La teneur en acide oléique de ces matières est de 9,5 % correspondant exactement à la quantité précédemment déterminée comme limite supérieure à la solidité de l'émulsion (46).

Il est permis de conclure de ces observations que, dans ces valeurs du pH, la fibre ne présente aucune affinité pour l'excès de savon, mais qu'elle fixe les particules dans leur intégrité. Cette observation s'étend également à la partie suivante de la courbe.

2° $\text{pH} = 2,7$ à $\text{pH} = 4,5$ (point isoélectrique). La caractéristique essentielle de cette zone est que, pour une très faible augmentation du pH, les quantités de matières fixées diminuent dans des proportions considérables. L'émulsion est fixée de la même manière que dans la zone précédente. Toutefois, on constate ici une marche synchronique des courbes I et II. *Peut-être le gonflement acide de la laine*

(46) Cf., p. 48.

joue-t-il ici un rôle pour amorcer l'adsorption, qui se poursuivrait ensuite autour des particules de gonflement ? C'est là une simple hypothèse, dont nous n'avons pu vérifier le bien fondé.

3^o De $\text{pH} = 4,5$ à $\text{pH} = 9$. Il faut noter le changement très brusque de la courbe de fixation au passage du point isoélectrique, au delà duquel trois faits sont à remarquer :

a) Influence certainement inexistante du gonflement ;

b) Augmentation sensible du pourcentage de matières fixées, avec maximum vers $\text{pH} = 7$ et diminution par alcalinité. Cela s'explique très naturellement par l'absence d'affinités chimiques de la laine au point isoélectrique. Il est compréhensible, d'autre part, que les particules soient plus fortement sollicitées par une fibre neutre que légèrement acide ou alcaline. Il n'y a donc dans cette constatation aucune anomalie. Ce renflement de la courbe entre $\text{pH} = 4,5$ et $\text{pH} = 7,0$ nous avait tout d'abord paru un peu anormal. Mais, outre qu'il est déterminé par trois points, à $\text{pH} = 4,7$, $\text{pH} = 6,0$ et $\text{pH} = 6,7$, il permet d'expliquer comment deux molletons, très apparemment semblables, fixent dans les mêmes conditions des taux de matières grasses très différents.

S'il peut être facile, en effet, de trouver deux pièces de tissu de même laine, tissés de la même façon, avec des fils également tordus et serrés, il faut considérer comme impossible, ou tout au moins comme très rare, que les deux pièces se trouvent avoir aussi le même pH exactement, et cela par le seul fait du blanchiment.

Si donc le pH de la laine varie entre 4,5 et 7, limites qui ne sont pas extrêmement larges si l'on songe à la très faible différence d'acidité qui existe entre les deux valeurs, les quantités de matières grasses fixées pourront aussi varier entre 7 et 11 % du poids de la laine. C'est ce que nous avons pu constater déjà (47) ;

(47) Cf., p. 36.

c) Augmentation régulière de la teneur en savon des matières fixées, quand le pH augmente. Cela est également très simple à admettre. En effet, l'excès de savon, qui se trouve en solution dans l'eau de dispersion, est fortement hydrolysé en acide oléique + ammoniacque. Il n'y a rien d'étonnant à ce que le premier de ces produits soit d'autant plus fortement sollicité par la fibre, que celle-ci se trouve plus alcaline.

De toutes ces observations, il est possible de tirer quelques remarques principales :

1° Il est possible de fixer sur la laine jusqu'à 60 % de son poids de matières grasses émulsionnées, sans lui donner le toucher gras ;

2° La fibre de laine présente d'autant plus d'affinité pour les particules d'une émulsion d'huile, que son acidité est plus accentuée. Cela jusqu'à une limite ($\text{pH} \doteq 2,7$) au delà de laquelle l'augmentation de l'acidité produit pratiquement une légère rupture de l'émulsion fixée ;

3° Pour les pH supérieurs à 4,5 (point isoélectrique), l'affinité de la laine pour les particules présente un maximum léger, mais assez caractérisé à la neutralité ;

4° L'adsorption par la laine de l'excès de savon, hydrolysé dans l'eau de dispersion, est nulle en deçà du point isoélectrique. A partir du moment où celui-ci est dépassé, elle croît régulièrement avec le pH.

L'essentiel des résultats que nous avons exposés jusqu'ici sur la fixation des émulsions aqueuses d'huile d'olive sur la laine, dans diverses conditions, a été résumé très brièvement, à titre de prise de date, dans une note communiquée par L. MEUNIER et Jacques CORBIÈRE (48), à l'Académie des Sciences. En outre ils ont fait l'objet d'une communication des mêmes au-

(48) *C. R.*, t. 191, p. 661 (1930).

teurs à l'Association des Chimistes de l'Industrie Textile (49)

D. — Vieillissement sur la laine des matières adsorbées.

Il pouvait être intéressant de rechercher si les matières grasses, fixées par la fibre dans des conditions déterminées, subissaient avec le temps une altération. C'est ce que nous avons cherché à déterminer. Pour cela, nous avons opéré de la manière suivante :

Nous avons ensimé, dans des conditions rigoureusement identiques, deux séries de bandes de molleton provenant, pour chaque série, de la même pièce d'étoffe. Nous utilisons pour cela une émulsion de teneur en savon, égale à 10 % que nous avons fixée sur la laine par le procédé habituel. Après ensimage, les bandes furent suspendues par une extrémité à un support, et préservées des rayons solaires. A des intervalles réguliers, nous avons déterminé les matières grasses sur ces bandes, et nous avons titré l'acidité des matières extraites. Les chiffres que nous avons obtenus sont donnés par les tableaux XIII et XIV.

TABLEAU XIII

Molleton M₁

Durée du vieillissement	Mat. extraites (gr.)	Poids de laine (gr.)	Extrait %	Ac. oléique % de l'extrait
1 jour . . .	0,6118	5,5664	11,0	12,2
1 semaine . .	0,5670	5,5974	10,2	»
2 semaines . .	0,5622	5,7505	9,8	11,55
3 — . . .	0,5303	5,6473	9,4	12,9
6 — . . .	0,4865	5,7145	8,53	13,8
17 — . . .	0,5000	5,6323	8,86	13,6
21 — . . .	0,4960	5,8833	8,5	17,0

(49) Communication faite au Congrès de l'Association des Chimistes de l'Industrie textile (Lyon, septembre 1930).

TABLEAU XIV

Molleton M₂ (tissu plus lâche)

Durée du vieillissement	Matières extraites (gr.)	Poids de laine (gr)	Extrait % de laine	Acide oléique % de l'extrait
3 jours . . .	0,8942	5,3922	16,6	11,9
1 semaine. .	0,8818	5,3230	16,55	11,9
6 semaines .	0,6897	5,2767	13,1	12,6
9 — . . .	0,7107	5,3886	13,2	14,2
12 — . . .	0,6664	5,7613	11,55	—
15 — . . .	0,6583	5,7884	11,35	14,7
18 — . . .	—	—	—	15,0
21 — . . .	0,6407	5,4913	11,60	15,55

Nous sommes en droit, d'après les résultats de nos précédentes expériences, de considérer qu'à l'origine la même proportion de matières grasses, possédant la même composition, a été fixée sur chaque bande d'une même série. Les variations de poids que nous constatons dans les extraits après divers temps de vieillissement doivent donc être attribuées à des altérations de l'huile sur la fibre.

Or, nous voyons d'après les chiffres ci-dessus, et d'après les courbes correspondantes (fig. 9), que dès les premiers temps du séchage, le poids des matières extraites diminue sensiblement. L'huile d'olive ne donnant pas par oxydation des matières insolubles dans le mélange benzine-alcool, la laine n'ayant par ailleurs pas augmenté de poids après fixation, puis extraction des matières grasses, nous pouvons donc admettre que cette perte de poids est due à l'élimination de matières volatiles, analogues à celles que dégagent les huiles siccatives dans la première période de leur séchage.

L'examen des matières extraites ne nous a malheureusement pas beaucoup éclairé sur la composition des matières ainsi éliminées. Les chiffres du tableau XIII, sans qu'il soit possible d'en tirer une conclusion ferme, nous semblent

cependant montrer un léger accroissement de l'acidité des matières au cours du vieillissement. Ceux du tableau XIV, nous permettent d'être un peu mieux fixé. En effet l'acidité des matières fixées commence, au cours du vieillissement, par rester constante. Les produits volatils ne sont donc pas constitués par des acides ou des aldéhydes organiques,

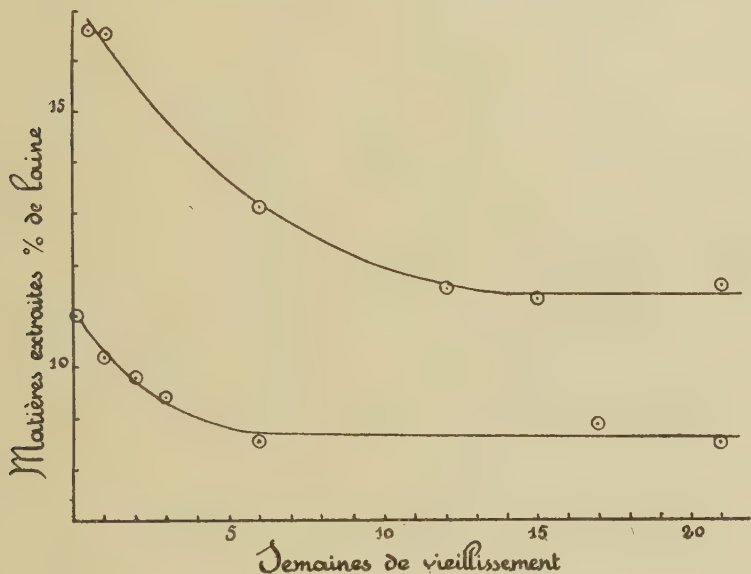


FIG. 9

mais très probablement par de l'eau et du gaz carbonique, provenant d'une combustion partielle de l'huile très finement divisée, au contact de l'oxygène de l'air.

A partir de la sixième semaine du vieillissement, nous avons pu constater une légère augmentation de l'acidité, mais il nous a été impossible de déceler la cause de cette modification.

Enfin, dans les deux courbes I et II nous pouvons encore une fois constater que, si deux molletons différents fixent des quantités de matières grasses variables, ils se comportent cependant envers elles d'une façon similaire.

TROISIÈME PARTIE

FIXATION SUR LA SOIE ARTIFICIELLE DES ÉMULSIONS AQUEUSES D'HUILES SICCATIVES

Type : Huile de lin.

CHAPITRE PREMIER

OXYDATION DE L'HUILE DE LIN

I. -- Généralités et résumé bibliographique.

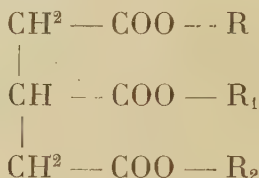
L'huile de lin appartient à la catégorie des huiles siccatives. C'est-à-dire que, exposée à l'air en couche mince, elle donne au bout d'un temps plus ou moins long un film solide et élastique. Cette propriété est utilisée pour la fabrication des peintures et vernis. Elle trouve aussi son application dans l'industrie textile, permettant d'obtenir des encollages qui sèchent suffisamment pour que les fils se séparent bien les uns des autres. La résistance de ces encollages au démontage, avant teinture, par l'action du savon ou des alcalis, peut être très variable suivant les conditions dans lesquelles l'oxydation s'est produite.

Il est donc intéressant de connaître le processus de la transformation que subit cette huile sous l'influence des divers facteurs. Cette étude est extrêmement complexe, en raison de la grande variété des phénomènes qui se produisent.

Un récent travail de CLARK et TSCHENTKE (50), sur la détermination des densités des films d'huile séchée dans diverses conditions, montre en effet que le nombre de facteurs qui influent sur la composition de ce film est considérable (éclairage, conditions atmosphériques, ozonisation, vieillissement, épaisseur du film, etc.).

(50) *Ind. and. Eng. Chem.*, juillet 1929, p. 626.

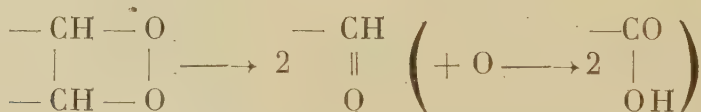
Déjà, en 1856, CHEVREUL (51) avait constaté que l'oxygène jouait un rôle important dans l'épaississement des huiles. Celles-ci sont constituées par des mélanges de glycérides de formule générale :



Les radicaux : acide gras, peuvent être pareils ou différents. Ceux des huiles siccatives possèdent un nombre de doubles liaisons variable. C'est sur elles que vient se fixer l'oxygène absorbé, en formant les peroxydes reconnus par ENGLER (52), et dont la constitution serait :



La stabilité de ces peroxydes étant chose douteuse, on a supposé qu'au cours de l'oxydation ils se détruisaient en donnant des aldéhydes susceptibles de s'oxyder en acides, suivant le schéma :



INGLE et WOODMANSEY (53) lui juxtaposèrent le second schéma ci-dessous, qui l'accompagnerait en milieu humide :



(51) *Ann. de Phys. et Ch.*, 1856.

(52) *B.* 30, p. 1669 (1897); 31, p. 3046 (1898); 33, p. 1900 (1900)) 34, p. 2923 (1901).

(53) *J.*, p. 101 T (1919).

Il a été, en effet, prouvé par différents auteurs, que l'humidité avait une influence sur l'oxydation des huiles. Cette influence peut changer d'orientation suivant le siccatif utilisé. En ce qui concerne l'huile non siccativée, les auteurs ne sont pas d'accord. INGLE (54) a trouvé que l'absorption de l'oxygène par l'huile de lin est plus forte à l'air sec qu'à l'air humide. FRITZ (55), au contraire, a constaté que l'oxydation et le séchage de l'huile de lin sont plus faciles en hiver, à cause de la plus grande humidité atmosphérique. Il semble que la suite des travaux confirme les observations de ce dernier auteur.

La rupture des peroxydes donne lieu à la formation et au dégagement de diverses matières volatiles, parmi lesquelles ont été reconnus :

H^2O et CO^2 , par MULDER (56) ;
Acide butyrique (traces), par SACC (57) et GARDNER (58) ;
Acroléine, par DUNLOP et SCHENK (59) ;
Aldéhydes non saturées, par BALY (60) (non identifiées) ;
Aldéhydes et acides gras, par NORDLINGER (61) ;
Oxyde de carbone, par GARDNER (62) et KING (63) ;
 $H^2 O^2$, par TRAUB (64). Il a été démontré par COFFEY (65) que celle-ci ne se formait qu'en l'absence de siccatifs.

Les produits volatils ayant été éliminés en proportions plus ou moins grandes, suivant les conditions de l'oxydation, il reste une huile ayant subi les modifications suivantes :

- (54) *J. Soc. chem. Ind.*, **32**, p. 639 (1911).
- (55) *Chem. Rev. Fett. Harz. Ind.*, **22**, p. 19 (1915).
- (56) *Die Chemie des auströcknenden Oele* (1867).
- (57) *Ann.*, **51**, p. 213 (1884).
- (58) *Oil Col., Trad. J.*, **45**, p. 1000 (1914).
- (59) *J. Am. Chem. Soc.*, **25**, p. 826 (1903).
- (60) *Oil Col., Trad., J.* **43**, p. 1518 (1911).
- (61) *D. R. P.*, 167.137 (1906).
- (62) *J. Ind. Eng.*, **6**, p. 91 (1914).
- (63) *J. Ind. Eng.*, **7**, p. 502 (1915).
- (64) *Vorgänge des Autoxydation* (1904).
- (65) *J.*, **121**, p. 17 (1922).

Augmentation de la densité ;
Augmentation de l'indice d'acide ;
Augmentation de l'indice de saponification ;
Augmentation de la viscosité ;

Diminution de l'indice d'iode, proportionnelle à la quantité de doubles liaisons qui se sont trouvées saturées au cours de l'oxydation.

Ces phénomènes peuvent s'expliquer : soit par une polymérisation moléculaire, soit par une évolution colloïdale. Les auteurs sont partagés à ce sujet. Il semble impossible d'écarter totalement l'hypothèse de la polymérisation, en raison des expériences faites par MORRELL (66) et qui lui ont permis d'obtenir par chauffage à l'abri de l'air des produits insolubles dans l'éther de pétrole, et présentant les caractéristiques d'huiles polymérisées. Par contre, les mesures cryoscopiques dans la benzine effectuées par BORRIER (67) et GENTHE (68) ne sont pas concluantes, en raison des produits d'association qui se forment, ainsi que l'ont démontré LONG (69) et ses collaborateurs. Il nous semble possible d'accepter le classement des huiles en deux catégories, proposé par INGLE et WOODMANSEY (70) :

1^o Huiles chauffées à 260 degrés (ébullition). La polymérisation joue un rôle important ;

2^o Huiles oxydées à 60-100 degrés, avec soufflage d'air. Le rôle de l'oxydation est alors beaucoup plus important, celui de la polymérisation étant très réduit. Nous ne croyons pas, cependant, qu'il soit possible de l'empêcher totalement.

En étudiant la coagulation des glycérides par oxydation, SLANSKY (71) a trouvé qu'elle se faisait en deux phases :

(66) *J.*, **34**, p. 105 (1915).

(67) *Dissertation Inaugurale*, Zwickau (1902).

(68) *Zeit. f. Ang. Chem.*, **19**, p. 2087 (1906).

(69) *J. Ind. Eng.*, **17**, p. 905 (1925).

(70) *Loc. cit.*

(71) *Z. ang. Chem.*, **34**, p. 86 (1921).

1^o Oxydation des glycérides ;

2^o Coagulation, probablement par passage du sol au gel, les propriétés ne variant pas.

Ces deux phases se retrouvent dans le séchage des huiles siccatives, ainsi que l'a montré COFFEY (72). Il se fait, en effet, en deux étapes : une période d'*induction*, qui comprend la plus grande partie du temps nécessaire pour l'oxydation totale, et une seconde phase, dite de *gélatinisation*, pendant laquelle l'huile, s'étant solidifiée rapidement, passe par son maximum d'oxydation. Le rôle des siccatifs est de réduire la période d'induction, la raison de l'oxydation totale restant inchangée.

Il a été constaté, d'autre part, par SLANSKY (73) et par ERBNER et SCHMIDINGER (74), que de petites quantités d'acide oléique, linoléique ou linolénique favorisaient très sensiblement le phénomène de l'oxydation, alors que la présence de glycérides saturés (huiles demi ou non siccatives) le retardaient jusqu'à empêcher complètement le séchage.

Sur ces bases, il a été établi une théorie autocatalytique du séchage, basée sur la formation dans l'huile, au début de l'opération, de catalyseurs d'oxydation. BOUGAULT et ROBIN (75), considérant la formation de peroxydes sur les liaisons éthyléniques, ont indiqué les phénomènes possibles de transport d'oxygène. Cette théorie est confirmée par les expériences de RHODES et VAN WIRT (76), ainsi que par celles de WEST et DE LÉON (77). Ceux-ci évaluent à trente heures de soufflage le temps nécessaire à la formation d'une quantité d'autocatalyseurs suffisante pour neutraliser l'action retardatrice des glycérides saturés.

(72) *Chem. Soc.*, **421**, p. 17 (1922).

(73) *Z. ang. Chem.*, **34**, p. 533 (1921) ; **35**, p. 389 (1922).

(74) *Chem. Umschau*, **30**, p. 293 (1923), B. p. 401 (1924).

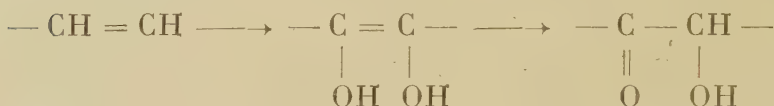
(75) *J. Pharm. Ch.*, **23**, p. 49 (1921).

(76) *J. Ind. Eng.*, **15**, p. 1135 (1923).

(77) *Philippine J. Sci.*, **24**, p. 123 (1924) ; B. p. 342 (1924).

G.-W. ELLIS (78), ayant déterminé le nombre des groupes hydroxyles et carbonyles formés dans l'oxydation des acides non saturés de l'huile de lin, a été amené à conclure que la molécule théorique de linoxyme ($C^{57} H^{96} O^{21}$) serait formée par les glycérides de deux molécules d'acide oxylinoléique ($C^{47} H^{31} CO^2 H, O^4$) et d'une molécule d'acide oxylinolénique ($C^{17} H^{23} CO^2 H, O^6$) encadrée par les deux premières. Pour une molécule ainsi constituée, le nombre d'atomes d'oxygène nécessaires à la formation du linoxyme à partir des glycérides initiaux serait de 14 dont la moitié resterait à l'état de groupes hydroxyles alcooliques.

Le schéma de l'autoxydation serait alors :



De tels groupes sont susceptibles de s'hydrolyser en donnant des aldéhydes et des acides.

La période de gélatinisation a été moins explorée. Cependant il semble bien que l'on puisse accepter, du moins pour l'huile de lin soufflée, la théorie colloïdale. La période d'induction correspondrait alors à une évolution colloïdale, au cours de laquelle le nombre et la grosseur des micelles (huile oxydée) irait en augmentant. La coagulation ne serait plus alors que la prise en gel de l'huile oxydée et légèrement polymérisée.

Un mémoire de MARCUSON (79) donne pour le film d'huile séchée la composition suivante :

- 55 % de gel, oxydé et polymérisé ;
- 40 % de sol, oxydé ;
- 5 % d'huile inchangée.

MORREL lui-même, qui a soutenu en plusieurs mémoires

(78) *J. Soc. Chem. Ind.*, **45**, p. 193 T (1926) ; *B.*, p. 678 (1926).

(79) *Z. ang. Chem.*, **39**, p. 476 (1926) ; *B.*, p. 500 (1926).

la théorie de la polymérisation, considère qu'il serait important d'étudier les conditions de la gélatinisation, particulièrement du point de vue de la coagulation colloïdale, en appliquant la conception de la synerèse (80). On peut, en effet, constater, au cours du vieillissement des films provenant d'huile séchée, une séparation en deux phases, analogue à celle que produit ce phénomène.

Les recherches effectuées par CHAMBARD et MICHALETTE (81), sur l'oxydation des huiles de poisson, les ont également conduits à considérer celles-ci comme donnant, par oxydation, des solutions colloïdales : dispersions de granules de glycérides oxydés, gonflés avec les glycérides inoxydables jouant le rôle de solvants. Il est permis de penser qu'il y a analogie entre les phénomènes constatés sur ces huiles et ceux qui se produisent avec l'huile de lin.

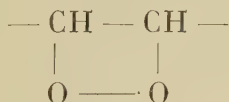
En résumé, l'état de nos connaissances au moment où nous avons entrepris le présent travail peut s'établir comme suit :

1^o Par le mode d'oxydation, les huiles de lin séchantes, non siccativées, peuvent se classer en huiles cuites (polymérisées) et huiles soufflées (oxydées) ;

2^o Dans le cas des huiles soufflées, la réaction est autocatalytique et se décompose en trois phases :

- a) Formation des autocatalyseurs ;
- b) Période d'induction (évolution colloïdale) ;
- c) Gélatinisation (coagulation colloïdale).

Les autocatalyseurs sont constitués par des peroxydes, formés sur les liaisons éthyléniques, répondant au schéma :



et les produits provenant de leur rupture.

3^o Au cours du soufflage, divers produits se volatilisent :

(80) *Industrial Chemist.*, oct. 1927, p. 17.

(81) Thèse, Lyon, 1928.

aldéhydes et acides organiques, acroléine, H^2O , CO^2 et CO, H^2O^2 ;

4° L'huile oxydée présente des caractéristiques différant de celles de l'huile originelle par un accroissement de la densité, des indices d'acide et de saponification, et de la viscosité — celle-ci allant jusqu'à l'infini à la solidification — et par une diminution de l'indice d'iode.

L'oxydation de l'huile de lin est favorisée par l'emploi de sels de certains métaux, appelés siccatifs. De nombreux travaux ont été effectués, ayant pour but la comparaison entre eux de ces divers produits (82). La meilleure classification semble avoir été donnée par MACKEY et INGLE (83) ; ce serait, par ordre décroissant de pouvoir siccatif :

Co — Mn — Ce — Pb — Cr — Fe — U — Très actifs.

Na — Bi — Ag — Zn — Th — Hg — Al — Peu actifs.

En règle générale, l'activité d'un métal comme siccatif est proportionnée au nombre de degrés d'oxydation qu'il possède. Il semble donc que leur action soit causée par des phénomènes de transport d'oxygène. Certains produits organiques peuvent également jouer le rôle de catalyseurs d'oxydation. E. COUTURE (84) a montré que les stérols agissaient ainsi, principalement pour l'oxydation des huiles d'où ils sont extraits, et que cette action est accélérée par l'irradiation.

Il existe par contre une catégorie de corps, appelés anti-oxygènes, qui catalysent négativement l'oxydation des huiles. Parmi ces composés, WOLFGANG OSWALD (85) signale la quinoléine, la pyridine, l'aniline et la diméthyl-

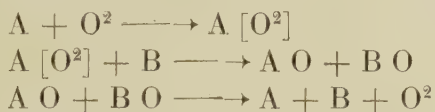
(82) CHEVREUL, *loc. cit.* ; RIVACHE, *C. R.*, déc., 1883 ; THORPS, *Mon. Scient.*, 1891 ; MEISTER, *Farb. Ztg.*, p. 731 (1908) ; FOKIN, *Z. ang. Chem.*, p. 200 (1909) ; WISE et DUNCAN, *J. Ind. Eng.*, p. 202 (1915).

(83) *J. Soc. Chem. Ind.*, p. 319 (1917).

(84) *C. R.*, **190**, p. 532 (1930).

(85) *D. R. P.*, 239.289 (1908) ; 249.355 (1909).

aniline, la nicotine et les alcaloïdes. MISTCHERLICH et SPRENGER (86) utilisent pour des vues techniques, afin d'empêcher la destruction partielle du linotype par suroxydation, l'acide acétique à 3 %. MOUREU et DUFRAISSE (87) ont reconnu l'action anti-oxygène de certains corps oxydables comme l'hydroquinone, le soufre, l'iode. Les phénols sont également anti-oxygènes. Ceci fut mis en évidence par les expériences de TARADOIRE (88) contraires à celles de E. DE CONNO, GOFFREDI et DRAGONI (89), et basées sur la mesure de l'échauffement de l'huile imbibant le coton. MOUREU (90) a supposé que l'anti-oxygène arrachait aux peroxydes un atome d'oxygène, et que les deux oxydes, celui du glycéride et celui de l'anti-oxygène, se détruisaient mutuellement avec libération de l'oxygène, suivant les schémas :



DUPONT et ALLARD (91) jugent ce schéma applicable seulement à des cas particuliers. Ils proposent d'admettre la formation d'un oxyde intermédiaire (AO) dont une très faible partie serait active et donnerait lieu à la formation d'un composé (AO) B inactif, et susceptible, dans certains cas seulement, de se décomposer suivant un schéma analogue à celui de MOUREU :



L'exposition aux rayons lumineux de diverses zones du spectre a aussi une influence très sensible sur l'oxydation

(86) *D. R. P.*, 236.656 (1909).

(87) *C. R.*, **175**, p. 127 ; **176**, p. 624 ; **179**, p. 1229 (1922).

(88) *C. R.*, **182**, p. 61 (1926).

(89) *Annali Ch. Appl.*, p. 475 (1925).

(90) *Loc. cit.*

(91) *Bull. Soc. Chim.*, **47**, p. 1216 (1930).

et le séchage de l'huile de lin. HOLDEN et RADCLIFFE (92) ont constaté que, sous l'action des radiations ultra violettes, l'huile de lin non siccative sèche aussi rapidement que si elle contenait des siccatifs. Des travaux de WOLFF (93) et de RAGG (94) ont établi que les radiations à faible longueur d'onde favorisent le séchage, par *oxydation* de la couche superficielle, et *polymérisation* des couches inférieures. Les radiations rouges, au contraire, ont tendance à retarder le séchage, surtout dans les couches inférieures. GARDNER et PARKS (95) ont constaté que le passage des ultra-violets à travers un verre rouge diminue sensiblement leur effet accélérant. L'action des radiations bleues, violettes et ultra-violettes a également été remarquée par STUTZ, NELSON et SCHMUTZ (96), ainsi que par GROVER (97). Ce dernier explique la différence existante entre l'action des rayons bleu-violet et celle des rayons rouges par les facteurs de transmission de la lumière à travers l'huile de lin. La lumière rouge, étant entièrement transmise, ne pourrait avoir aucun effet accélérant. Les radiations bleues-violettes sont, au contraire, largement absorbées.

II. — Essais effectués.

A. COLORATION. — Nous nous sommes tout d'abord proposé d'utiliser ces différences dans les coefficients de transmission pour suivre la marche de l'oxydation de l'huile de lin. Pour cela nous avons opéré de la manière suivante :

Nous avons chauffé une certaine quantité d'huile de lin au bain-marie, avec passage d'air légèrement humide. L'équilibre de température étant établi à 85° C, nous avons fait

(92) *Dyers and Colour.*, 34, p. 138 (1918).

(93) *Farb. Ztg.*, 24, p. 1119 et 1389 (1919).

(94) *Farb. Ztg.*, 24, p. 1308 (1919).

(95) *Circ.*, 172 U. S., Paint Manufacturers Assoc. (1923).

(96) *Farb. Ztg.*, p. 1133 (1925) B. p. 20 (1926).

(97) *Drugs, Oils and paints*, 41, p. 85 (1925).

à divers intervalles des mesures de transmission lumineuse avec le photocolorimètre T. C. B. Pour cela, nous avons prélevé 1 centimètre cube d'huile que nous avons dilué à 10 centimètres cubes avec de l'éther de pétrole, puis, lorsque la quantité d'acides oxydés a été trop grande pour être peptisée par l'huile (43 heures) avec du tétrachlorure de carbone. Nos mesures n'ont porté que sur les radiations bleues et violettes, les autres radiations étant très rapidement transmises intégralement. Les coefficients de transmission que nous avons ainsi trouvés sont donnés par le tableau ci-dessous :

TABLEAU XV

	Heures de soufflage	Coefficients de transmission		
		Violet	Bleu	
Dissolution dans l'éther de pétrole.	0	34,5	36,8	Période active de décoloration.
	5	41,0	44,1	
	14	83,0	91,4	
	20	92,5	99,4	
	28	90,2	100,0	
	36	87,1	98,0	
Dissolution dans CCl ₄	43	86,0	100	
	51	83,3	98,5	
	58	78,0	100	
	67	75,3	95,0	
	76	73,3	95,6	

Au delà de soixante-seize heures de chauffage, nous n'avons pu effectuer d'autres mesures, ayant abordé la période de gélatinisation ; la viscosité de l'huile était alors trop grande pour pouvoir en mesurer un volume déterminé, même à chaud.

D'après ce tableau, et sur les courbes qu'on peut en tirer (courbes I et II de la figure 10), nous constatons un maximum de limpidité correspondant à une huile presque décolorée ; cela après une oxydation de vingt-deux heures. Ce

temps semble correspondre à la formation des autocatalyseurs nécessaires à la suite de l'oxydation. WEST et DE LÉON (98) avaient en effet trouvé qu'il fallait environ trente heures pour leur formation. Il semblerait donc que ce fussent les produits les plus colorés qui fixent d'abord l'oxygène pour former des peroxydes, ou encore que ces produits colorés soient les plus volatils, mais cette hypothèse semble la moins probable. Quoi qu'il en soit, il est certain que, pendant la suite de l'oxydation, l'absorption des radiations lumineuses — violettes spécialement — augmente très sensiblement. Ceci doit correspondre à la fois à la formation de produits colorés par eux-mêmes, et à l'évolution colloïdale de l'huile (grossissement des micelles).

B. MODIFICATION DES CARACTÉRISTIQUES. — Une quantité d'huile plus importante a été placée au bain-marie dans un ballon de deux litres. De l'air légèrement humide était aspiré à travers l'huile au moyen d'une trompe à eau branchée sur le ballon. L'orifice d'arrivée d'air était constitué par une surface de verre pilé et aggloméré, afin d'obtenir une division aussi fine que possible. Des prélèvements furent faits périodiquement, sur lesquels nous avons effectué les déterminations suivantes :

1^o *Densité*. — En raison de l'augmentation très rapide de la viscosité de l'huile au cours de l'opération, il nous a été impossible d'employer aucun des procédés classiques de détermination, et nous avons dû recourir à un moyen de fortune susceptible de nous donner des résultats comparables entre eux, mais non exacts en valeurs absolues.

Ayant préalablement taré au milligramme près une éprouvette de 50 centimètres cubes, nous l'avons remplie de l'huile à examiner jusqu'au trait supérieur, très exactement. Une nouvelle pesée nous a donné le poids du volume

(98) *Loc. cit.*

contenu dans l'éprouvette. Celle-ci étant la même pour toutes les déterminations, le rapport des poids — donc des densités — trouvés peut être considéré comme exact ;

2^o *Indice d'acide*. — Il a été déterminé par la méthode ordinaire. Vers la fin de l'oxydation la faible solubilité de l'huile dans le mélange éther-alcool nous a obligé à en employer des volumes relativement importants. La précision du titrage s'est ainsi trouvée diminuée par le manque de netteté du virage ;

3^o *Indice d'iode*. — Il a été déterminé par la méthode de Hübl ;

4^o *Fluidité*. — Nous avons fait cette détermination au moyen d'un viscosimètre de Baume, à jaquette thermostatique. L'équilibre de température a été établi avec du benzène à l'ébullition. La fluidité a été exprimée en degrés Barbey ; mais, en vue de simplifier l'examen de la courbe, celle-ci a été dressée en secondes nécessaires à l'écoulement de l'huile entre les deux repères.

Les chiffres que nous avons obtenus par ces diverses déterminations sont donnés ci-dessous :

TABLEAU XVI

Heures de soufflage	Densité	Ind. d'acide	Ind. d'iode	Fluidité	
				Secondes	D° Barbey
0	0,9316	3,69	170,5	»	»
9	0,9328	3,72	168,5	8 3/5	495,0
18	0,9401	4,02	158,5	10 2/5	409,0
27	0,9475	4,35	148,7	13 4/5	308,2
35	0,9577	4,98	138,4	19	224,0
44	0,9637	5,03	125,5	28 3/5	148,7
52	0,9704	5,65	116,2	44 4/5	94,9
61	0,9772	5,70	110,8	55 3/5	76,5
69	0,9860	5,85	107,1	73 3/5	57,8
76	0,9876	5,80	99,5	102	41,7
84	0,9950	6,4	91,06	177 4/5	23,9

Ces résultats comportent les remarques suivantes :

1° Au cours de l'oxydation de l'huile de lin par soufflage, la *densité* croît d'une manière régulière, tandis que décroît l'*indice d'iode*. Cette remarque avait déjà été faite par PROCTER et HOLMES (99) pour l'huile de lin et diverses autres huiles, au cours de travaux déjà assez anciens.

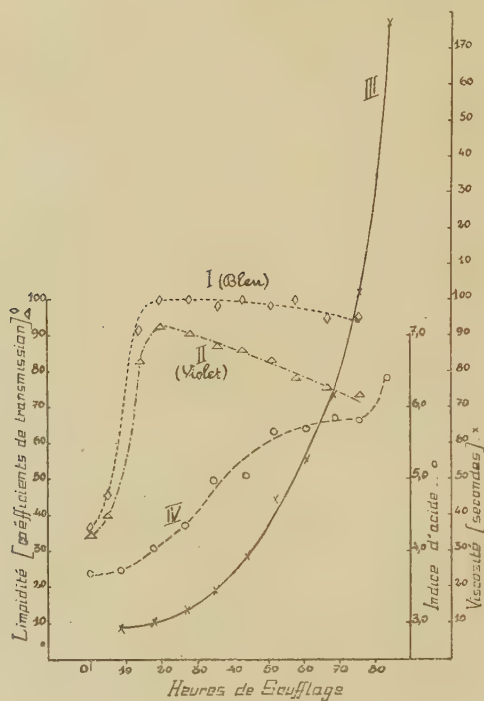


FIG. 10

2° *Phase d'induction*. — On peut constater sur la figure une coïncidence à peu près parfaite entre le maximum de limpidité de l'huile (courbes I et II) et le moment où la courbe III (viscosité) prend une nette inclinaison vers le haut. Il semble légitime de considérer le temps de soufflage

(99) J. Soc. Chem. Ind., 24, p. 1287 (1905).

correspondant comme étant — dans les conditions de l'opération — celui nécessaire à la formation d'autocatalyseurs en quantité suffisante. Ensuite, s'opère l'oxydation proprement dite, avec formation de produits acides, et absorbant davantage les rayons lumineux, par suite du plus grand diamètre des particules dispersées.

Il est à remarquer que la formation des produits acides se ralentit de plus en plus vers la fin de la période d'induction (courbe IV), jusqu'au moment où commence la gélatinisation.

3° *Gélatinisation*. — Les chiffres que nous avons obtenus nous semblent confirmer parfaitement la théorie colloïdale de la gélatinisation. Le début de celle-ci peut être en effet situé après environ soixante-seize heures de soufflage, d'après la courbe III (dans les conditions de l'expérience). La raison de l'oxydation restant inchangée, l'indice d'iode et la densité continuant à varier de manière régulière, on peut donc admettre qu'il se forme dans le même temps une même quantité de molécules oxydées. Si le phénomène se bornait à une agglomération des particules oxydées, leur nombre, croissant régulièrement, entraînerait une augmentation régulière de la viscosité. Si, au contraire, l'on envisage la formation de micelles d'huile oxydée gonflées et peptisées par l'huile non oxydée, il est bien évident qu'à un moment donné un très léger changement dans les proportions relatives des phases en présence va provoquer la prise en gel de l'ensemble, donc une augmentation rapide de la viscosité. C'est bien ce qu'il semble se produire.

Il faut remarquer, d'autre part, qu'au début de la gélatinisation se produit une augmentation rapide de l'indice d'acide, qui s'était à peu près stabilisé. Pour expliquer ce brusque changement dans l'allure du phénomène, nous pensons qu'il serait peut-être possible d'admettre l'hypothèse suivante, basée sur l'acceptation de l'un ou l'autre des schémas d'oxydation en deux phases d'INGLE et WOODMAN-

SEY (100) ou de W. ELLIS (101) : la peptisation des molécules oxydées s'oppose à leur floculation par une action qui peut être assimilée à une pression. De même que de l'eau ne pourra se congeler si une force suffisante s'oppose à son augmentation de volume, de même ces molécules ne peuvent passer de l'état *sol* à l'état *gel* par suite d'une résistance extérieure équivalente à la force qui tend à la gélification. Plus donc celle-ci sera grande, plus grande aussi devra être la force adverse de la peptisation.

Or, quand le nombre des molécules peptisantes diminue de n , celui des molécules peptisées augmente de $2 n$, si le phénomène se poursuit jusqu'au dédoublement des peroxydes. Il s'ensuit une véritable compression des molécules peptisées, d'autant plus forte que leur nombre sera plus grand. Il se pourrait alors que la force peptisante, égalant la force gélifiante, arrive à un certain moment à devenir suffisante pour empêcher le développement complet de l'oxydation, en l'arrêtant au premier stade, c'est-à-dire à la saturation des doubles liaisons par l'oxygène, suivant l'un ou l'autre des schémas :



le développement des molécules oxydées, au lieu d'être alors double de la diminution des molécules peptisantes lui serait seulement égal, le phénomène propre de l'oxydation restant inchangé. Lorsque la proportion de molécules non oxydées devient très faible, leur force peptisante se trouverait brusquement insuffisante pour égaler la force gélifiante, et

(100) *Loc. cit.*

(101) *Loc. cit.*

la gélatinisation produirait alors une sorte de détente au cours de laquelle s'effectuerait le second stade, c'est-à-dire la destruction des peroxydes accumulés avec formation de nouvelles fonctions acides.

C VARIATION DU POUVOIR ÉMULSIF. — Dans un travail remontant à quelques années déjà, L. MEUNIER et WIERCHOWSKI (102), sans disposer encore des moyens d'investigation que nous avons maintenant à notre disposition, avaient constaté que la chloruration augmente d'une façon régulière les propriétés émulsives des huiles. Or, il existe suffisamment d'analogies entre le chlore et l'oxygène, quant à leur action sur les composés organiques non saturés, pour que l'on puisse espérer une modification analogue des propriétés émulsives de l'huile de lin sous l'influence de l'oxydation. C'est ce que nous avons voulu vérifier.

Pour cela, nous avons préparé avec des huiles à différents degrés d'oxydation — prélevées au cours de l'opération déjà décrite — une première série d'émulsions. Nous avons évité toute addition d'agent émulseur, nous bornant à ajouter à l'huile la quantité d'ammoniaque nécessaire à la saponification de l'acide par elle contenue (avec un excès de 5 % comme d'habitude). Toutes les émulsions ainsi obtenues ont été séparées dans l'espace de vingt-quatre heures en donnant une crème épaisse, ne se mélangeant plus à la couche aqueuse inférieure. Seule, toutefois, après une conservation de dix semaines, la première de la série, préparée avec de l'huile non oxydée, s'était intégralement rompue et présentait des gouttes huileuses à la surface.

Nous avons alors préparé une deuxième série d'émulsions, toujours à divers degrés d'oxydation, mais avec des teneurs en savon ramenées à 6 % d'acide oléique par rapport au poids d'huile. De cette série, seules les cinq premières se

(102) *Le Cuir*, 1914, p. 531.

sont montrées suffisamment stables. Les suivantes (durée d'oxydation supérieure à trente-cinq heures) présentèrent au bout de temps plus ou moins longs, au sein de la couche crémeuse, des parties agglomérées que l'on ne pouvait plus disperser par agitation.

Afin de déterminer la nature de ces masses, nous les avons examinées au microscope avec un fort grossissement, et sous une très faible épaisseur. Nous avons ainsi constaté qu'elles étaient formées par l'agglomération d'une quantité considérable de très petits globules pressés les uns contre les autres. Nous avons par ailleurs constaté l'impossibilité de diluer ces masses agglomérées avec de l'eau, froide ou chaude, ou même savonneuse. Par contre elles se mélangent très facilement avec de l'huile de lin oxydée. Il résulte de ces constatations qu'elles sont formées par une émulsion du type : eau dans l'huile. Il faut donc supposer que, pendant le repos, les globules d'huile se sont soudés les uns aux autres en englobant à leur tour le liquide aqueux dans lequel ils étaient primitivement dispersés. Cette transformation ne se produisant qu'à partir d'un certain degré d'oxydation, et étant d'autant plus accentuée que l'oxydation est plus poussée, on peut supposer qu'elle est causée par l'action de petites quantités d'acides gras oxydés. Une faible partie de ceux-ci serait alors restée en solution dans les globules d'huile au lieu de se combiner à l'ammoniaque pour former une dispersion colloïdale protectrice. On sait, en effet, que les acides gras oxydés sont parmi les agents émulseurs permettant d'obtenir des émulsions du second type.

L'examen microscopique des émulsions précédant les premières de la série ayant manifesté ce phénomène a montré, de plus, que cette coagulation passait par un premier stade. Au cours de celui-ci les globules huileux se collent les uns aux autres en nombre de plus en plus grand au fur et à mesure que l'oxydation est plus poussée, sans toutefois qu'il y ait encore inversion de l'émulsion.

Les parties coagulées se mélangent imparfaitement avec l'huile de lin non oxydée et les huiles minérales.

Diamètre moyen des émulsions. — Sur les cinq premières émulsions de la deuxième série nous avons effectué, par la méthode habituelle (103), la détermination du diamètre moyen des particules. Les chiffres que nous avons obtenus sont exposés ci-dessous :

TABLEAU XVII

Heures de soufflage	Extrait sec de 5 cm ³ (mgr.)	Particules comptées	Diamètre moyen (en μ)
0	477,6	1031 1027	2,30
9	473,7	985 983	2,32
18	470,2	1245 1200	2,16
27	443,7	1185 1195	2,14
35	459,5	985 1032	2,28

On voit sur ce tableau que, conformément à ce que l'on pouvait attendre à la suite des expériences de MM. L. MEUNIER et WIERCHOWSKI (104), la saturation des doubles liaisons de l'huile de lin par l'oxygène augmente ses propriétés purement émulsives. Elle produit en effet une diminution très sensible du diamètre moyen de l'huile émulsionnée, dans les mêmes conditions.

La stabilisation de ce diamètre moyen à un minimum, suivi d'augmentation, que l'on constate, est due, comme nous

(103) Toutefois, nous avons apporté dans la détermination de l'extrait sec la modification signalée à la page suivante.

(104) *Loc. cit.*

l'avons signalé plus haut, à la formation de quelques petits agglomérats de particules. Ceux-ci furent chaque fois comptés collectivement comme une seule particule, le nombre des globules constituant étant impossible à estimer. Ceci était d'ailleurs justifié par le fait que les particules ainsi agglomérées se montraient inséparables, et se comportaient par suite comme un seul globule de forte dimension. On conçoit que quelques agglomérations de cette sorte, au diamètre de 10, 15 ou 20 μ , soient cause d'un relèvement du diamètre moyen supérieur à la diminution produite par le rapetissement du reste des particules.

Saponification de l'huile produite par l'émulsification. — Nous avons déterminé de la manière ordinaire l'acidité de l'huile contenue dans 5 centimètres cubes d'émulsion. La facilité avec laquelle s'oxyde l'huile de lin nous a cependant obligé à modifier la méthode que nous avons employée auparavant pour obtenir l'extrait sec de notre prise d'essai. Nous obtenions en effet celui-ci par dessiccation à l'étuve à 100-105° C dans une fiole tarée. Ce procédé était inutilisable dans le cas de l'huile de lin. Nous avons donc employé la méthode suivante, qui nous a semblé présenter toutes garanties quant à la préservation de l'huile à examiner.

La prise d'essai de 5 centimètres cubes étant introduite dans une fiole tarée, nous avons ajouté le même volume d'alcool à 90 degrés, puis d'éther sulfurique purifiés. La fiole fut ensuite placée dans une étuve à vide, en présence d'un cristalliseur contenant de l'acide sulfurique concentré. Le vide fut alors fait dans l'appareil et maintenu pendant l'espace d'une nuit. Le lendemain la température de l'étuve fut portée progressivement jusque vers 75-80° C, et la fiole maintenue dans le vide à cette température jusqu'à exsiccation complète. Elle fut ensuite pesée après refroidissement et rentrée d'air, et la détermination de l'acidité fut effectuée immédiatement sur le résidu, dissous dans le mélange alcool-éther.

Les chiffres que nous avons obtenus, exprimés en acide oléique pour cent du mélange émulsionné, sont donnés par la deuxième colonne du tableau XVIII. Dans la troisième colonne nous avons noté les différences entre l'acidité de l'émulsion — ainsi calculée — et celle du mélange utilisé pour sa préparation (6 %).

TABLEAU XVIII

Heures de soufflage	Acidité de l'émulsion	Augmentation de l'acide oléique % du poids de l'huile
0	10,9 %	4,9 %
9	8,1 %	2,1 %
18	7,55 %	1,55 %
27	8,3 %	2,3 %
35	8,63 %	2,63 %

On voit qu'une oxydation préalable modérée diminue très sensiblement la saponification de l'huile émulsionnée au cours du passage dans la supercentrifugeuse.

Coloration des émulsions. — Toutes les émulsions que nous avons préparées avec de l'huile de lin, quel que soit le degré d'oxydation, et quelle que soit aussi la teneur en savon, étaient parfaitement blanches à leur sortie de la supercentrifugeuse. Mais toutes, en l'espace d'une nuit, prirent une teinte bistre assez prononcée, et légèrement plus accentuée pour les émulsions provenant des huiles les plus oxydées. Cette accentuation s'est trouvée mise en évidence d'une façon beaucoup plus frappante sur les résidus huileux provenant de l'évaporation à sec dans le vide des émulsions. La couleur des couches huileuses ainsi obtenues était d'autant plus foncée que l'émulsion desséchée provenait d'une huile plus oxydée ; cette progression était très régulière.

Il nous a été impossible d'attribuer une cause à cette coloration. La saponification partielle de l'huile (très fine

ment divisée) par l'ammoniaque, pas plus que l'amorce d'une oxydation, ne semblent devoir produire un tel effet. Ni l'un ni l'autre de ces phénomènes ne donnent en effet naissance à des produits colorés ; l'oxydation conduit même, ainsi que nous l'avons constaté, à des produits plus clairs que l'huile originelle.

Il est probable que ces colorations sont dues à des polymérisations d'acides gras ou de glycérides, se manifestant après la mise en émulsion.

CHAPITRE II

FIXATION DE L'HUILE DE LIN SUR LA SOIE " VISCOSE "

Au cours des expériences qui vont être décrites, nous avons toujours opéré de la manière suivante, pour la fixation des matières grasses sur des flottillons de soie « viscose ».

Nous avons employé des flottillons de 3 grammes environ, qui ont été séchés à poids constant au vide sulfurique (trois jours) et pesés alors exactement. Chaque flottillon a alors été suspendu à une baguette de verre et introduit dans l'émulsion, puis constamment retourné sur sa baguette de verre, afin de rendre le contact plus régulier et plus égal pour les diverses parties du fil. L'émulsion employée était à la dilution de 10 grammes d'huile de lin dans 100 grammes d'eau. Comme dans le cas de la laine, le savon protecteur était formé *in situ*, l'acide oléique étant dissous dans l'huile, et l'ammoniaque dans l'eau. La préparation de l'émulsion était faite à la supercentrifugeuse (40.000 t/m.).

La détermination des matières fixées a été faite en général par mesure de l'augmentation de poids, les flottillons étant à nouveau séchés au vide après encollage. Dans quelques cas particuliers, qui seront indiqués par la suite, nous avons effectué la détermination par extraction au mélange azéotrope alcool-benzine ; la comparaison des deux méthodes nous a permis de constater une concordance très suffisante.

Nous avons ainsi pu obtenir, dans des conditions identiques, des résultats très sensiblement égaux, à condition

cependant d'essorer soigneusement les flottillons par centrifugation à 1.500 tours avant leur séchage.

Nous nous sommes tout d'abord assuré que le fil de viscosé que nous employions ne contenait pas, à l'origine, de matières grasses. Pour cela, nous avons extrait une journée au soxhlet un flottillon de 4 gr. 2476, qui nous a donné un extractif de 2,6 milligrammes, soit 0,0614 %, quantité négligeable.

Enfin, par des essais préliminaires, nous avons pu constater que la fixation des matières grasses était presque immédiate, et nous avons pu fixer à quinze minutes le temps nécessaire à l'imprégnation.

I. — Influence du degré d'oxydation de l'huile.

Dans tout ce qui va suivre, nous n'avons considéré que les huiles de lin oxydées par soufflage à 85° C sans addition d'aucun catalyseur.

Nous avons ainsi étudié la fixation d'émulsions préparées à partir d'huiles de plus en plus oxydées, et d'une teneur en savon égale à 6 % du poids d'huile. Les résultats que nous avons obtenus sont notés dans le tableau ci-après :

TABLEAU XIX

Heures de soufflage .	0	9	18	27	35	76
Ind. d'iode de l'huile.	170,5	168,5	158,5	148,5	138,4	99,5
Poids de viscosé. . .	3,3149	4,8201	3,1716	3,1626	3,3159	3,0653
Matières fixées . . .	0,1447	0,2637	0,2165	0,2071	0,4013	1,8067
Matières fixées % .	4,5	5,6	6,8	6,55	12,1	59

Pour le dernier échantillon nous avons eu un plaquage très important des agglomérats de particules que nous

avons signalés dans le précédent chapitre. C'est à une action analogue, quoique beaucoup moins importante, qu'est due l'augmentation constatée pour le cinquième essai. Nous avons vu en effet que l'on pouvait déjà constater à ce degré d'oxydation la formation de petits agglomérats. Si donc l'on fait abstraction de ces deux derniers essais, l'on voit que le soufflage modéré augmente sensiblement la capacité d'adsorption de la fibre vis-à-vis de l'huile de lin, et cela jusqu'à une certaine limite, obtenue après dix-huit heures de soufflage (temps qui, dans les conditions de nos expériences correspond, comme nous l'avons vu précédemment, à la formation des autocatalyseurs).

Nous avons cherché à nous rendre compte des modifications apportées à certaines propriétés du fil par la présence de ces matières grasses. Pour cela nous avons déterminé sa reprise d'humidité, par séjour de quinze jours à 30 degrés dans une atmosphère humide (pression de vapeur d'eau = 26,177 millimètres de Hg), et nous avons ensuite déterminé sa résistance et son allongement à la rupture. Pour ces deux essais, effectués au sérimètre, nous donnons la moyenne de 20 mesures. Les résultats que nous avons obtenus sont les suivants :

TABLEAU XX

Heures de soufflage de l'huile émulsionnée . .		0	9	18	27	35	76
Reprise d'humidité % de viscose.	Soie non encollée.	12,75	12,0	12,1	11,75	12,1	14,7
Résistance (en gr.)	194	169	170	165	166	166	100,9
Allongement. . .	26,3	21,0	21,3	19,55	20,6	21,3	7,85

L'on voit par ces chiffres que, si le phénomène de l'encol-

lage diminue assez sensiblement la résistance et l'élasticité du fil, le degré d'oxydation de l'huile employée ne les change pas, sauf dans le cas des huiles superoxydées, où l'on arrive à le brûler presque complètement.

En ce qui concerne les reprises d'humidité, il n'y a pas lieu de tenir compte des faibles différences qui se sont manifestées. La légère augmentation relevée sur le dernier essai doit être attribuée à la formation d'oxycellulose plus hydrophile.

II. — Influence de la dilution de l'émulsion.

Afin de pouvoir, par la suite, choisir un type d'émulsion correspondant aux conditions *optima* de la fixation, nous nous sommes d'abord préoccupé de rechercher s'il existait une dilution limite, au delà de laquelle la quantité de matières fixées ne peut être augmentée sensiblement. Pour cela, nous avons préparé une série d'émulsions, de teneur en savon égale à 15 % du poids d'huile. L'huile utilisée a été prise à un degré d'oxydation donnant le maximum d'adsorption, sans toutefois manifester après émulsion la formation de petites agglomérations de particules. Nous avons vu par les essais précédents que ces conditions sont remplies par une huile ayant subi à 85 degrés un soufflage de vingt-trois heures (ind. d'iode = 155).

Nous avons préparé avec cette huile une série d'émulsions à des dilutions diverses, la préparation étant faite au supercentrifuge, l'acide oléique dissous dans l'huile et l'ammoniaque correspondante dans l'eau.

Nous avons examiné les émulsions ainsi obtenues au microscope, et avons déterminé la grosseur moyenne de leurs particules. Les chiffres trouvés ont été les suivants :

TABLEAU XXI

Teneur de l'émulsion en mat. grasses .	7,8	10,35	14,65	18,8
Extrait sec de 5 cm ³ (mgr.)	390,5	518,0	733,0	939,0
Nombre de bulles comptées	870 889	1096 1122	1598 1534	1976 2072
Diamètre moyen (en μ)	2,27	2,31	2,31	2,30

L'on voit donc que la concentration de l'huile dans l'eau de dispersion ne joue aucun rôle sur la grosseur moyenne des globules.

Avec ces émulsions, nous avons encollé des flottillons de viscose, puis nous avons déterminé par extraction le poids de matières grasses fixées, et, sur le résidu de l'extraction, nous avons déterminé l'indice d'iode et l'acide oléique des matières grasses retenues par la fibre. Nous avons obtenu les résultats ci-dessous :

TABLEAU XXII

Teneur de l'émulsion en mat. grasses .	7,8	10,35	14,65	18,8
Poids de viscose . .	3 gr. 2827	2 gr. 7426	3 gr. 1756	2 gr. 6804
Matières fixées. . .	0,2489	0,2173	0,3033	0,3503
Matières fixées % .	7,58	7,92	9,57	13,05
Indice d'iode des ma- tières fixées . . .	100,5	130,6	»	120,6
Acide oléique % des matières fixées. .	11,84	12,68	10,35	10,17

L'examen de ces chiffres nous montre que, au-dessus de 10 grammes d'huile dans 100 centimètres cubes d'émulsion,

le taux de matières fixées varie assez rapidement avec la dilution, et cela d'autant plus que celle-ci est faible.

L'indice d'iode nous montre que l'émulsion n° 1, à faible teneur en matières grasses, semble un peu plus sujette à l'oxydation au cours de la fixation que celles un peu plus concentrées. Enfin, l'acidité nous montre que ce sont au contraire les émulsions un peu diluées qui se fixent dans des proportions les plus proches de leur constitution (teneur en savon des émulsions : 15 %).

Par la suite nous avons donc utilisé des émulsions à 10 % de matières grasses, qui semblent devoir le mieux se prêter à l'étude de la fixation de ces matières.

III. — Influence de la teneur en savon.

Sur les bases des essais qui viennent d'être décrits, nous avons établi notre méthode d'encollage comme il suit :

Nous avons utilisé de l'huile oxydée par soufflage à 85° C pendant vingt-deux heures, possédant un indice d'iode égal à 155. Cette huile, amenée à un pourcentage donné d'acide oléique, était émulsionnée à la supercentrifugeuse dans 10 fois son poids d'eau (contenant l'ammoniaque correspondant à l'acide oléique).

Les flottillons à encoller (38 grammes environ) étaient séchés à poids constant au vide sulfurique (trois jours), pesés, et remués pendant un quart d'heure dans 50 centimètres cubes d'émulsion, puis essorés par centrifugation à 1.500 tours, séchés et repesés.

Nous avons ainsi déterminé les matières grasses fixées par des émulsions dont la teneur en savon (acide oléique pour 100 grammes d'huile) allait de 5 à 30 %.

1° INFLUENCE SUR LA QUANTITÉ DE MATIÈRES FIXÉES. — Les chiffres que nous avons obtenus sont relevés dans le tableau XXIII.

TABLEAU XXIII

Teneurs en savon. . .	5	10	15	20	25	30
Matières grasses fixées	7,63	7,60	7,2	5,26	6,05	6,15
% de viscose	7,80	6,32	7,1	5,37	5,75	6,06
	7,33	6,92	7,35	5,75	5,70	6,53

L'on voit, par ce tableau, que nous ne retrouvons ici que de très petites variations dans l'adsorption des matières grasses, à côté de celles que produisaient sur la laine ces mêmes variations de la teneur en savon. Pourtant l'on peut constater également une faible diminution du taux d'adsorption sous l'influence désorbante croissante du savon.

2^o DIAMÈTRE MOYEN DES ÉMULSIONS. — Nous avons mesuré, par la méthode de l'hématimètre, les diamètres moyens des émulsions employées. Nous avons trouvé les chiffres donnés au tableau XXIV :

TABLEAU XXIV

Teneur en savon de l'émulsion .	Extrait sec de 5 cm ³ (mgr)	Nombre de bulles comptées	Diamètre moyen (en μ)
5	459,9	1031	2,24
		1170	
10	481,8	1585	1,99
		1630	
15	508,9	1645	2,02
		1616	
20	542,0	1460	2,12
		1535	
25	567,0	1467	2,19
		1390	
30	619,3	1217	2,36
		1260	

On voit sur ce tableau que, si l'augmentation de la teneur en savon jusqu'à 10 % améliore l'émulsification, le diamètre moyen passe alors par un minimum qui dure jusqu'à 15 % de savon, et grandit ensuite très sensiblement, principalement pour des teneurs en savon supérieures à 25 % du poids d'huile.

3^o COMPOSITION DES MATIÈRES FIXÉES. — Nous l'avons déterminée de la manière suivante : les flottillons encollés, essorés et séchés à l'air une nuit ont été extraits au soxhlet pendant une journée avec le mélange azéotropique : alcool-benzène. Le solvant a ensuite été chassé par distillation au bain-marie, et l'extrait pesé après dessiccation complète au vide sulfurique.

Sur cet extrait nous avons déterminé les deux caractéristiques qui nous ont paru devoir être les plus instructives, à savoir : l'indice d'iode, et la teneur en savon des matières fixées.

Pour cela, l'extrait pesé fut redissous dans une quantité de chloroforme mesurée exactement, et telle que la solution contienne environ 1 décigramme de matières dans 10 centimètres cubes. Nous avons alors prélevé une partie aliquote de 10 centimètres cubes à la pipette, sur laquelle nous avons déterminé l'indice d'iode par la méthode de Hübl. Sur la solution restante nous avons dosé l'acide oléique.

Nous n'avons pu, pour cela, utiliser la même méthode que pour l'examen des matières fixées sur la laine, les quantités étant beaucoup plus faibles, et les matières moins solubles dans le solvant employé. Nous avons alors opéré de la manière suivante :

La solution chloroformique fut additionnée de deux fois son volume d'alcool à 90 degrés, et d'une quantité mesurée à la pipette de potasse alcoolique. L'excès de potasse fut immédiatement titré avec de l'acide chlorhydrique N/10. Un essai à blanc, dans les mêmes conditions, nous donnait

le volume de ClH N/10 correspondant à la potasse ajoutée. Nous avons vérifié sur de très petites quantités d'acide oléique pur la précision de cette méthode. Pour une quantité d'acide oléique égale à 22,9 milligrammes nous avons trouvé un chiffre égal à 24 milligrammes. Ce très léger excès provient évidemment d'un amorçage de la saponification de l'huile, mais la différence est assez faible pour ne pas être cause d'erreurs supérieures à celles susceptibles de prendre naissance au cours de l'encollage lui-même.

Les chiffres que nous avons trouvés pour la teneur en acide oléique des matières retenues par la viscose sont, comme on le voit dans la colonne 3 du tableau XXV, très inférieurs aux quantités d'acide oléique introduites dans le mélange à émulsionner (colonne 1). Nous avons voulu nous rendre compte si cette diminution d'acidité se produisait du fait de l'encollage ou de celui de l'émulsification. Pour cela nous avons déterminé les mêmes caractéristiques sur l'extrait sec (au vide sulfurique) de 5 centimètres cubes de chacune des émulsions employées. Les chiffres que nous avons obtenus sont portés au même tableau, à la colonne 2 pour les teneurs en acide oléique, et à la colonne 4 pour les indices d'iode.

TABLEAU XXV

Acide oléique % du mélange à émulsionner	Acide oléique % des matières grasses émulsionnées	Acide oléique % des matières grasses extraites de la viscose	Indice d'iode des matières grasses émulsionnées	Indice d'iode des matières grasses extraites de la viscose
5,0	4,43	5,95	141,2	132,4
10,0	11,15	10,80	141,6	138,2
15,0	15,45	13,55	133,3	125,7
20,0	17,15	13,75	134,4	117,9
25,0	19,70	15,80	132,7	117,5
30,0	22,50	»	131,8	»

Les chiffres de ce tableau ont été reportés sur la figure 11, où la courbe I correspond à la colonne 1, et les courbes II et III respectivement aux colonnes 2 et 3.

On voit d'abord que, jusqu'à une teneur en savon égale à 16 %, l'acide oléique des matières émulsionnées est très légèrement supérieur à celui introduit avant l'émulsification.

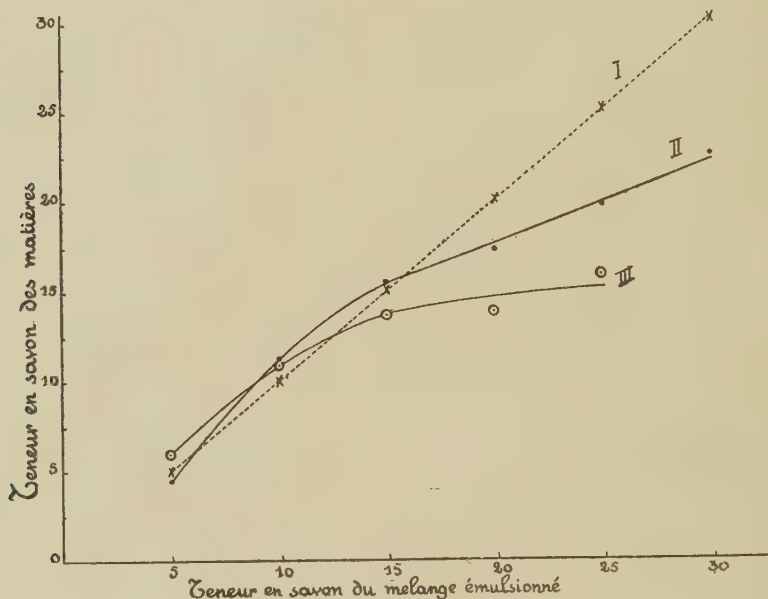


FIG. 11

Ceci est attribuable à une légère saponification au cours de cette opération. Mais, par la suite, lorsque la teneur en savon augmente au delà de ce chiffre, la quantité d'acide oléique titrable dans l'extrait sec se montre de plus en plus inférieure à la quantité primitivement introduite. A cela nous ne voyons que deux explications possibles :

a) Altération de l'acide oléique par les peroxydes de l'huile de lin oxydée, conduisant à la formation d'acide dioxystéarique, plus lourd, ou de complexes avec les molécules constitutives de l'huile de lin.

b) Volatilisation d'une partie de l'acide oléique lors du séchage au vide sulfurique.

La première hypothèse nous semble cependant plus digne de retenir l'attention, car le phénomène aurait déjà dû se manifester lors de la détermination de l'acide oléique des émulsions d'huile d'olive à 20 % de savon, si la seconde hypothèse était justifiée.

Le fait le plus caractéristique à retenir de l'examen de ces courbes est que la courbe de l'acide oléique dans les matières extraites de la viscosité suit pratiquement celle de l'acidité de l'émulsion jusqu'à une teneur en savon égale à 9 %. Au delà de ce chiffre elle semble tendre vers une limite. En d'autres termes, jusqu'à 9 % de savon l'émulsion se fixe dans son intégrité, il est donc très probable que la presque totalité du savon est retenue par les globules d'huile, partie à l'état de solution, partie à l'état de film protecteur. Au delà de cette teneur en savon l'excès de celui-ci doit rester en solution plus ou moins hydrolysée, qui ne se fixe plus que dans de faibles proportions sur la fibre. La composition des globules dispersés reste donc alors sensiblement la même, ainsi que celle des matières adsorbées, et le savon qu'on peut alors ajouter restera à peu près exclusivement en solution, plus ou moins hydrolysée, dans le milieu de dispersion. Si la fibre présentait alors, comme dans le cas de la laine, des groupements actifs tels que les groupements aminés, susceptibles de retenir l'acide oléique, la teneur en savon des matières fixées suivrait celle de l'émulsion. Mais la cellulose ne renfermant que des groupes oxhydriles, ceux-ci ne sont pas assez sensibles pour fixer l'acide oléique de sa solution aqueuse, en sorte que la fixation est régie simplement par le savon protecteur (dont la proportion est devenue constante) et l'acide oléique resté en solution au sein des particules. La proportion de celui-ci, croissant régulièrement, mais très faiblement, régit alors seule la composition des matières adsorbées.

Si maintenant nous regardons les colonnes 4 et 5 du tableau XXV, relatives aux indices d'iode, nous y trouvons la confirmation de notre hypothèse. Nous y voyons en effet que, la teneur en savon augmentant de 5 à 10 %, la protection contre l'oxydation est la même au sein de l'émulsion, mais s'améliore au cours du séchage de la fibre encollée, grâce à la formation d'un film protecteur plus épais. Au delà de 10 % la protection contre l'oxydation diminue, très lentement tant que nous examinons l'émulsion elle-même, d'une façon beaucoup plus sensible par le séchage sur la fibre. Nous voyons de plus qu'à partir de 20 % du poids d'huile la protection reste la même. Or, les travaux cités dans le précédent chapitre (106) ont mis en évidence l'activation de l'oxydation par de petites quantités d'acide oléique. Il est donc normal d'attribuer à la *proportion croissante de ce constituant dissous dans les globules* la diminution de la protection, surtout si l'on remarque que l'arrêt de cette diminution coïncide sensiblement à la limite trouvée sur la courbe III pour la teneur en acide oléique des matières fixées.

4^o DÉSENCOLLAGE DE LA FIBRE. — Nous avons opéré le désencollage dans les conditions standard ci-dessous :

Le flottillon encollé était décreusé à légère ébullition, pendant exactement une demi-heure dans 250 centimètres cubes de soude N/10. Il était ensuite essoré, lavé à l'ébullition pendant un quart d'heure dans de l'eau distillée, rincé trois fois à l'eau distillée froide et séché après essorage. La perte de poids était déterminée par pesée. Ce procédé n'est pas sans causer quelque dommage à la fibre; ainsi un flottillon de 4 gr. 7488 ainsi traité a manifesté une perte de poids égale à 0 gr. 1247, mais une concentration plus faible ne s'est pas montrée suffisante pour enlever d'une manière

régulière les matières d'encollage. Aussi bien ce procédé nous permet-il cependant de comparer entre eux divers essais, à défaut de nous donner une mesure exacte des matières séparées.

C'est ainsi que le désencollage d'une série de flottillons traités avec des émulsions de teneurs en savon croissantes nous a donné les résultats suivants :

TABLEAU XXVI

Teneur en savon de l'émulsion.	5	10	15	20	25	30
Perte au désencollage (ramenée à 100 gr. de matières fixées) .	146	135	137	134	133	141

Ces chiffres sont trop rapprochés les uns des autres pour qu'il soit possible, avec une méthode aussi peu précise, d'en tirer une conclusion autre que celle d'une action nulle de la teneur en savon sur le désencollage.

5^o PROPRIÉTÉS DE LA FIBRE. — Nous avons cherché à nous rendre compte si la teneur en savon de l'émulsion utilisée pour l'encollage modifiait sensiblement les propriétés essentielles du fil, à savoir sa reprise d'humidité, sa résistance et son élasticité. Ces déterminations, faites comme il a déjà été décrit, ont donné des résultats que nous avons consignés au tableau XXVII. L'on voit d'après ces chiffres que, dans ce cas également, la teneur en savon doit être considérée comme ne jouant aucun rôle immédiat. Nous reviendrons en temps utile sur son influence au cours du vieillissement.

TABLEAU XXVII

Teneur en savon de l'émulsion d'encollage	Reprise d'humidité %	Résistance (en gr.)	Allongement de rupture %
Viscose non traitée.	21,64	194	26,3
5	17,8	142	19,2
10	18,4	153	—
15	17,8	135	18,73
20	18,2	137	18,40
25	18,7	138	18,6
30	18,2	140	18,0

Il ne semble donc pas que la teneur en savon de l'émulsion utilisée joue un rôle immédiat sur les propriétés du fil.

IV. — Influence du pH de la viscose encollée.

Nous avons cherché à voir si le pH de la fibre jouait ici un rôle aussi considérable que dans le cas de la fixation de l'huile d'olive émulsionnée sur la laine. Nous avons donc opéré d'une façon analogue. Pour cela, les flottillons de viscose, séchés à poids constant et pesés, furent placés dans des solutions dont le pH variable était établi avec de l'acide chlorhydrique pour les pH inférieurs à 7,0 et de la soude caustique pour les pH supérieurs. Après une semaine de contact, les flottillons étaient essorés par centrifugation à 1.500 tours-minute, et encollés comme d'habitude avec une émulsion contenant 10 % d'huile de lin prise après vingt-deux heures de soufflage (indice d'iode = 155) et de teneur en savon égale à 15 % du poids d'huile émulsionnée. La détermination des matières fixées a été faite simultanément sur deux échantillons différents par extraction après une nuit de séchage, et par pesée après dessiccation à poids constant au vide sulfurique. Les résultats que nous donnons au tableau XXVIII sont la moyenne des deux chiffres ainsi obtenus. Le pH du fil était déterminé comme dans le cas

de la laine, par la mesure de celui du liquide extérieur au moment de l'équilibre ionique.

TABLEAU XXVIII

pH du fil	Matières fixées % de viscose (moyenne)	Indice d'iode des matières extraites	Acide oléique % des matières extraites
1,05	7,31	138,5	12,25
2,2	8,0	»	10,60
3,5	7,53	117,5	11,0
4,5	7,03	108,15	13,35
5,9	7,72	125,15	12,60
9,3	7,79	127,15	12,15

De l'examen de ces chiffres nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1^o Le taux de matières grasses fixées par la viscose traitée dans une émulsion aqueuse d'huile de lin est influencé d'une façon très faible par le pH de la fibre ;

2^o L'oxydation de l'huile de lin au cours de la fixation et d'une nuit de séchage est maxima pour un pH de 4,5 environ.

Nous avons également étudié, dans les conditions précédemment décrites, le désencollage des flottillons de soie viscose encollés à des pH variables. Nous avons obtenu les résultats suivants :

TABLEAU XXIX

pH de la fibre à l'encollage	Perte au désencollage (ramenée à 100 de matières fixées)
1,05	145,5
2,2	138,5
3,5	129,5
4,5	139,0
5,9	134,0
9,3	136,0

Ces chiffres nous permettent de voir que la fibre de soie visqueuse est un peu plus fortement attaquée par le décreusage à la soude lorsqu'elle a été encollée à un pH très faible (1,05). En dehors de ce cas elle se comporte d'une manière semblable, sans que son pH à l'encollage paraisse jouer un rôle dans le désencollage.

CHAPITRE III

VIEILLISSEMENT DE L'HUILE DE LIN SUR LE FIL DE VISCOSE

La trempe d'un fil de viscose dans une émulsion aqueuse d'huile de lin provoque, ainsi que nous l'avons vu dans le précédent chapitre, une adsorption des gouttelettes émulsionnées à la surface du fil. L'huile de lin possédant la propriété de sécher à l'air, le séchage du fil enduit va provoquer la formation d'un film soudant entre eux les brins élémentaires. C'est cette propriété qui permet d'utiliser les émulsions d'huile de lin pour encoller les soies artificielles.

Nous nous sommes préoccupé de savoir à quel moment se formait ce film. Dans les expériences du précédent chapitre, nous avons pu constater sa formation dès le troisième ou quatrième jour du séchage, sans qu'il semble que les conditions diverses dans lesquelles nous nous étions placé aient influé sur sa formation. Pour rechercher si le film était formé, un morceau de fil était prélevé, tordu et détordu entre les doigts, et l'on regardait attentivement si les brins élémentaires étaient alors séparés les uns des autres.

Mais, une fois formé, ce film vieillit, en subissant des modifications sous l'action oxydante de l'air et dans des conditions jusqu'à maintenant indéterminées. D'autre part, il est instructif de rechercher si ce vieillissement ne se fait

pas avec intervention de la substance du fil lui-même. C'est pourquoi nous nous sommes proposé de l'étudier par l'examen simultané des variations produites dans la constitution des matières grasses fixées sur le fil à l'origine, et des modifications survenues à certaines propriétés du fil, notamment à sa faculté de désencollage, à sa résistance et à son élasticité. Nous avons ainsi étudié, au cours du vieillissement, les influences :

- De la teneur en savon de l'émulsion employée ;
- Du pH de la fibre au moment de l'encollage ;
- Du temps, dans les conditions normales du vieillissement ;
- De quelques conditions telles que la chaleur, l'obscurité, l'exposition aux rayons ultra-violet.

I. — Influence de la teneur en savon de l'émulsion utilisée.

Les flottillons, encollés avec des émulsions de teneur en savon variable, ont été conservés pendant un mois dans le laboratoire, protégés des rayons solaires, mais non de la lumière du jour. Après ce temps, ils ont été extraits pendant une journée au soxhlet, et nous avons déterminé l'indice d'iode et la teneur en acide oléique des matières extraites. Les résultats que nous avons obtenus sont exposés dans le tableau suivant :

TABLEAU XXX

Teneur en savon de l'émulsion d'encollage	Matières fixées à l'origine (mgr.)	Matières extraites après un mois (mgr.)	Matières extraites % des matières primitives	Indice d'iode des matières extraites	Acide oléique % des matières extraites
5	233,9	186,5	79,8	40,07	40,1
10	129,4	113,5	87,5	42,87	44,5
20	163,9	138,0	84,3	55,41	44,0
30	183,4	173,5	94,5	44,5	43,5

Nous avons vérifié sur les flottillons après extraction, que celle-ci avait été complète. Un nouveau traitement d'une journée ne nous a pas donné une nouvelle quantité de matières extraites. L'infériorité générale des quantités de matières extraites après un mois sur les quantités de matières fixées à l'origine doit donc être attribuée à la formation par oxydation de produits insolubles dans le mélange : alcool-benzine. Le rapport de ces deux quantités, indiqué dans la quatrième colonne du tableau XXX, sera donc d'autant plus faible que l'oxydation sera poussée plus loin, et pourra servir d'indication. *Nous l'appellerons par la suite : rapport d'extraction.*

Il ne semble pas que la teneur en savon joue un rôle sensible dans l'oxydation de l'huile sur la fibre. Les principales remarques à tirer de ces chiffres sont, d'une part, l'abaissement considérable de l'indice d'iode (de 155 à 40) et, d'autre part, un très fort développement d'acidité au cours de l'oxydation, principalement pour les faibles teneurs en savon.

La détermination de la résistance du fil et celle de son élasticité nous ont donné les résultats suivants :

TABLEAU XXXI

Teneur en savon de l'émulsion d'encollage	Résistance (en gr.)	Allongement pour 100 cm.
5	142	20,3
10	140	19,03
20	140	20,53
25	150	21,6
30	146	20,37

Nous voyons d'après ces chiffres que, dans les conditions où nous nous sommes placé, l'oxydation de l'huile sur le fil n'a pas encore eu de répercussion après un mois sur sa solidité

ni sur son élasticité; donc sur sa constitution, quelle que soit la teneur en savon de l'émulsion utilisée pour l'encollage.

II. Influence du pH de la fibre au moment de l'encollage.

Nous avons conservé pendant un mois, dans les mêmes conditions, des flottillons ayant été portés avant encollage à des pH variables. L'émulsion d'encollage employée était faite avec une huile d'indice d'iode égal à 155, émulsionnée dans 10 fois son poids d'eau, la teneur en savon étant égale à 15 % du poids d'huile. Après ce temps, les flottillons furent extraits une journée au soxhlet, et les caractéristiques des matières extraites furent déterminées comme il a déjà été indiqué. Les résultats obtenus sont exposés dans le tableau suivant :

TABLEAU XXXII

pH de la fibre au moment de l'encollage	Rapport d'extraction	Indice d'iode des matières extraites	Acide oléique % des matières extraites
1,05	119 %	48,8	32,9
2,2	104 %	46,25	22,7
3,5	102,5 %	44,63	22,5
4,5	»	48,77	16,9
5,9	101,5 %	52,02	32,4
9,3	89,5 %	53,61	»

Nous voyons qu'ici, dans la plupart des cas, nous avons pu extraire plus de matières que nous n'en avons fixé. Cela provient de ce que, au cours du séchage, *il se forme d'abord des produits oxydés d'addition, solubles dans le mélange alcool-benzine, qui, peu à peu, se transforment en produits insolubles.* Nous démontrerons ce fait ultérieurement, au paragraphe traitant du vieillissement en fonction du temps.

Dans ces conditions, nous pouvons constater sur le tableau XXXII que l'oxydation de l'huile est d'autant plus forte que le pH de la fibre au moment de l'encollage était grand. Cependant il n'y a pas de grandes variations entre $\text{pH} = 2,2$ et $\text{pH} = 5,9$. Mais l'encollage d'une fibre alcaline facilite l'oxydation de l'huile adsorbée.

Ce fait est confirmé par les chiffres de la troisième colonne. En effet, l'indice d'iode des matières extraites diminue légèrement jusqu'à $\text{pH} = 3,5$. Ces matières sont constituées par :

- 1° Produits peu oxydés, très solubles ;
- 2° Produits très oxydés, très peu solubles.

L'indice d'iode des matières extraites est alors affecté par deux causes distinctes. Tant que les composés fortement oxydés se trouvent en quantité importante, il va diminuer rapidement au fur et à mesure que l'oxydation est plus poussée. Cette diminution va se ralentir lorsque la proportion des composés très oxydés diminuera dans l'extractif. Enfin, à une très légère augmentation de l'oxydation correspondra une importante formation de linoxyme. A ce moment, les indices respectifs des deux parties constitutives des matières extraites ne varieront que très faiblement, mais la proportion des composés peu oxydables va se trouver subitement augmentée. L'indice d'iode du mélange, après avoir passé par un minimum, va alors augmenter à nouveau, ce que nous pouvons constater.

Enfin, il faut noter l'accroissement considérable d'acidité des matières grasses, accroissement qui pouvait être prévu en tenant compte du schéma d'oxydation d'ELLIS (106), avec formation d'aldéhydes et acides saturés.

Nous avons également étudié l'influence que pouvait avoir le pH de la fibre au moment de l'encollage sur ses propriétés mécaniques après un mois de vieillissement. Nous

(106) *Loc. cit.*

avons cherché aussi à voir comment se comportaient ces divers fils au désencollage après le même temps. La méthode employée a été celle indiquée au précédent chapitre. Les résultats que nous avons obtenus sont donnés dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU XXXIII

pH du fil à l'encollage	Résistance après un mois (gr.)	Elasticité après un mois	Perte au désencollage % des matières fixées à l'origine
1,05	146	19,79 %	145,5
2,2	142,5	18,60	138,5
3,5	143	19,97	129
4,5	146	19,42	139
5,9	154	22,03	134
9,3	162	22,56	136

L'on voit, d'après ces chiffres, que le comportement des fils au désencollage est sensiblement pareil après un mois de vieillissement, quel que soit le pH à l'encollage. Cependant l'on doit remarquer que, si, comme nous l'avons vu, l'alcalinité de la fibre facilite l'oxydation de l'huile, ce n'est pas aux dépens de la solidité du fil. Nous voyons, en effet, ici que les fibres les plus alcalines à l'encollage présentent après un mois la plus grande solidité et la meilleure élasticité.

III. — Influence du temps dans des conditions normales de vieillissement.

Des flottillons furent encollés, tous le même jour, et conservés à l'air du laboratoire, exposés à la lumière du jour et retournés à des intervalles réguliers. Sur une première série nous avons déterminé par pesée les matières fixées,

puis, après vieillissement, nous avons extrait les flottillons au mélange alcool-benzine et déterminé ainsi ce que nous avons déjà appelé : rapport d'extraction [(matières extractibles après vieillissement : matières fixées à l'origine) $\times 100$]. Nous avons ensuite déterminé les caractéristiques des matières extraites. Sur une deuxième série nous avons effectué, après vieillissement, les mesures sérimétriques de résistance et d'élasticité, nous avons ensuite désencollé les fils et déterminé le rapport des matières enlevées par le désencollage aux matières se trouvant sur la fibre au moment où celui-ci fut effectué. Cette mesure nous a ainsi donné une évaluation de la partie cellulosique solubilisée au cours du vieillissement.

Enfin, nous avons répété toutes ces expériences sur des fils encollés avec une émulsion d'huile de lin absolument identique, mais renfermant un antioxygène.

1^o VIEILLISSEMENT SANS ANTIOXYGÈNE. — L'émulsion utilisée était préparée avec une huile de lin soufflée pendant vingt-deux heures (indice d'iode : 155) à la concentration de 10 % et maintenue en émulsion par 15 % de son poids d'acide oléique en savon ammoniacal.

Les essais que nous avons énumérés plus haut nous ont donné des chiffres que nous avons condensés dans le tableau XXXIV.

L'on voit, dans la première colonne de ce tableau, et cela sera mis encore plus en lumière dans le cas de l'oxydation en présence d'antioxygène, qui joue le rôle d'un volant, que l'oxydation forme d'abord des produits plus lourds, mais encore solubles dans le mélange alcool-benzine, se transformant par la suite en produits insolubles (linoxyme).

L'on voit, dans les deuxième et troisième colonnes, que cette gélatinisation se produit après que l'oxydation est arrivée à un stade très avancé. L'on voit en particulier dans la troisième colonne que la formation de dérivés à fonctions

TABLEAU XXXIV

Durée du vieillessement	Rapport d'extraction	Indice d'iode des matières extraites	Acidité (en acide oléique %) des matières extraites	Résistance du fil encollé (gr.)	Elasticité du fil encollé %	Perte au désencol- lage % de matières après vieil- lissement
0	99,8 %	94,17	13,65	156	27,4	119 %
1 jour	»	100,1	14,5	155	21,47	»
2 —	»	»	17,45	151,5	19,57	»
3 —	»	75,54	20,6	149	22,03	»
4 —	»	72,57	»	156,5	24,26	»
5 —	»	55,85	29,0	156	23,66	»
3 semaines . .	113,5	23,04	31,7	144	17,2	122 %
6 —	92,2	28,16	37,3	116	15,5	136
9 —	27	31,14	43,1	»	»	»
12 —	55	31,07	77,5	103	14,92	144
14 —	60	32,2	85	»	14,5	149,5

(mesures non effectuées)

(mesures non effectuées)

acides se fait très rapidement au début, puis se ralentit pour reprendre brusquement après six à neuf semaines. Or il est possible de constater sur les deux colonnes suivantes que c'est à ce moment à peu près que commencent à être fortement diminuées les propriétés mécaniques du fil. C'est aussi à ce moment que la solubilisation du fil au cours du désencollage s'accroît très fortement. Nous devons en conclure que c'est à ce moment que commencent à se produire les actions oxydantes des produits d'oxydation de l'huile de lin sur le fil de viscose. Nous avons là une sorte de combustion dégageant des matières acides aux dépens de la solidité du fil. Il nous a malheureusement été impossible de rechercher si ce phénomène s'accompagnait d'un dégagement de chaleur.

Si l'on examine maintenant le début des quatrième et cinquième colonnes, l'on constate que les propriétés mécaniques du fil, diminuant les trois premiers jours, augmentent sensiblement et brusquement le quatrième jour du vieillesse-

ment. Or nous avons constaté, comme nous l'avons noté au début de ce chapitre, que ce temps correspondait à la formation du film adhésif collant les brins élémentaires. Nous avons alors attribué à ce film le relèvement momentané de la solidité du fil. Il est bien évident, en effet, que la formation d'un enduit formant gaine doit se manifester par une augmentation de la solidité, celle-ci étant alors la somme des résistances partielles de la soie et de sa gaine. La fibre étant petit à petit attaquée par les matières enrobantes, la solidité diminue à nouveau.

Il est à noter que l'élasticité participe aussi à ce redressement. Ceci peut s'expliquer comme il suit : au moment de la formation du film les particules rompent leur gaine protectrice pour se coller les unes aux autres. Il est normal qu'alors une petite partie de l'huile imprègne la fibre, la rendant provisoirement plus souple. Ceci n'est toutefois qu'une hypothèse.

2^o VIEILLISSEMENT EN PRÉSENCE D'UN ANTIOXYGÈNE. — Nous avons utilisé comme antioxygène de l'hydroquinone, dont l'huile employée a été saturée. Nous avons pour cela ajouté à l'huile à émulsionner 1 % de son poids d'hydroquinone, et nous avons laissé un certain temps en contact en agitant. L'huile fut alors émulsionnée comme d'habitude, et l'excès d'hydroquinone passa en solution dans le liquide de dispersion. L'inconvénient d'une telle émulsion est de donner au fil, par un long vieillissement, une très légère coloration gris brun.

Nous avons employé pour la préparation de l'émulsion les mêmes proportions d'huile (ind. d'iode = 155), de savon et d'eau que précédemment, et les déterminations qui furent faites tant sur les flottillons encollés que sur les matières extraites furent les mêmes. Les résultats que nous avons ainsi obtenus sont reportés au tableau XXXV.

TABLEAU XXXV

Durée du vieillessement	Rapport d'extraction	Indice d'iode des matières extraites	Acidité (en acide oléique %) des mat. extraites	Résistance du fil encollé (en gr)	Elasticité du fil encollé %	Perte au désencol- lage % de matières après vieil- lissement
0	99,5	149,9	»	180,5	20,2	109,5
3 semaines. .	111,5	43,3	27,2	181	23,9	117
6 — . .	»	34,8	37,0	142	21,4	134
9 — . .	106	»	»	138	17,84	132
11 sem. 1/2. .	75	35,09	35,2	154	17,54	128
13 semaines. .	71	»	49,0	167	17,94	115

L'on peut constater, par les chiffres de ce tableau, que le phénomène de l'oxydation est infiniment ralenti par la présence d'hydroquinone. En effet, ce n'est qu'après neuf semaines de vieillissement que commence à se manifester à l'extraction la présence de linoxyme. De plus nous voyons ici que le seul fait de l'encollage n'abaisse l'indice d'iode que de 155 à 149,9 au lieu de 94,2 sans antioxygène. Enfin les indices d'iode des matières extraites sont constamment supérieurs à ceux trouvés après le même vieillissement sans antioxygène. Le développement de matières acides, s'il est toujours très important au début du vieillissement, se stabilise cependant, et nous ne constatons pas ici un commencement de combustion du fil, comme précédemment après plusieurs mois de contact.

Quant aux propriétés mécaniques, et principalement la résistance du fil, nous pouvons constater qu'elles ne sont diminuées que dans des proportions beaucoup plus faibles à chaque instant du vieillissement. Le renforcement de solidité qui se manifeste à la fin est évidemment dû, non à la *formation* du film, qui a lieu après trois à quatre jours comme dans le cas précédent, mais à sa gélatinisation progressive.

Nous voyons en effet que le début de l'accroissement de la solidité coïncide avec la formation de matières insolubles dans notre mélange d'extraction.

Enfin, quelle que soit la durée du vieillissement, les résultats de la dernière colonne nous montrent que la présence d'hydroquinone semble pratiquement empêcher la solubilisation d'une partie de la cellulose dans le bain de désencollage.

IV. — Influences de quelques conditions particulières.

Nous avons encollé en même temps une série de flottillons avec la même émulsion, et les échantillons ainsi traités ont été conservés pendant une semaine dans des conditions diverses. Nous avons alors déterminé les rapports d'extraction, et les caractéristiques des matières extraites. Un échantillon fut maintenu à l'obscurité, dans un placard du laboratoire, un autre fut exposé aux rayons ultra-violets et deux autres furent placés dans une étuve à 68° C, l'un dans l'atmosphère de l'étuve, et l'autre dans un flacon hermétiquement clos et renfermant quelques centimètres cubes d'eau, pour saturer l'atmosphère de vapeur. Nous avons ainsi obtenu les résultats exposés au tableau XXXVI.

On voit ici que l'exposition aux rayons ultra-violets augmente l'oxydation (particulièrement la formation de composés acides) et la formation de matières insolubles. La chaleur, sèche surtout, cause une gélatinisation très forte.

Au cours de quelques essais, il nous a été donné de constater sur le flottillon de soie viscosée, après extraction des matières grasses qu'il renfermait, une diminution de poids allant, dans certains cas, jusqu'à 7 % du poids initial de fil. Nous nous sommes attaché à chercher les causes et les

TABEAU XXXVI

Conditions du vieillessement	Aspect	Rapport d'extraction	Indice d'iode des matières extraites	Acide oléique % des matières extraites
Obscurité.	Brins élémentaires bien collés, blanc .	102,5 %	46,03	29,3
Ultra-violet	Brins élémentaires bien collés, très blanc	86 %	30,93	45,4
Etuve à 68°.	Brins élémentaires bien collés, aspect lisse et soyeux, jaune.	21,3 %	62,96	—
Etuve à 68° saturée de vapeur d'eau	Fil frisé et recroque- villé, aspect très jaune	45,5 %	29,14	—

conditions d'une semblable dégradation, mais il ne nous a pas été possible de les déterminer, et nous l'avons attribuée à un défaut dans la préparation du fil avant son arrivée au laboratoire, tel que des restes d'acide, etc.

Ce n'est qu'après avoir terminé notre travail, et au cours de sa publication que nous avons pu avoir connaissance d'une communication faite par le Dr K. COTZE (107) sur un sujet très voisin. Il nous a donc été impossible de nous inspirer du travail de cet auteur au cours de la présente étude, et cependant nous sommes arrivé sur certains points à une concordance de résultats.

Cet auteur a principalement cherché à comparer entre eux les encollages de la viscose à l'huile de lin par les procédés d'imprégnation ou d'émulsion. Par ce dernier procédé,

(107) Communication faite aux Journées chimiques de Francfort-sur-le-Main, le 17 juin 1930.

il a fixé en moyenne 4,5 % de matières grasses sur la fibre, puis il a déterminé l'huile de lin et les produits d'oxydation par une extraction fractionnée, basée sur l'insolubilité de l'huile de lin dans l'alcool, qui ne nous semble pas devoir être acceptable. La différence dans le taux des matières fixées s'explique très aisément par le fait que, quoique COTZE ne donne aucun détail ni sur son mode d'encollage, ni sur la préparation de ses émulsions, il semble ressortir de ses explications qu'il employait de l'huile de lin naturelle, n'ayant subi aucune oxydation préalable. Si l'on se reporte au chapitre II de la troisième partie, l'on peut y voir (page 88, tableau XIX, colonne 1) que, dans ces conditions, nous avons également fixé une quantité de matières grasses égale à 4,5 % du poids de viscose. La différence est donc fictive et due uniquement au fait que nous avons toujours utilisé de l'huile préalablement oxydée. Il nous est même permis de trouver là une confirmation de nos résultats.

Il a ensuite constaté que, dans le procédé par émulsion, les matières grasses restaient adsorbées à la surface de la fibre, et que les propriétés mécaniques du fil n'étaient pas différemment modifiées par les deux procédés (tout de suite après l'encollage).

COTZE a ensuite constaté, comme nous l'avons fait nous-même, la solubilisation d'une partie de la cellulose au cours du désencollage. Il a étudié l'influence des diverses impuretés du fil sur sa solidité après trois mois de vieillissement. Par un vieillissement artificiel, il a remarqué, comme nous l'avons fait nous-même dans la quatrième partie de ce chapitre, qu'une température élevée facilitait l'oxydation du film, en même temps que l'altération du fil.

COTZE ayant également remarqué, dans quelques cas, une augmentation de solidité du fil encollé après vieillissement, a aussi émis l'hypothèse qu'il fallait l'attribuer à la résistance propre du film d'huile oxydée.

Ayant voulu voir l'influence des antioxygènes, l'auteur s'est adressé au β -naphtol, qui ne lui a donné aucun résultat.

L'on a vu, dans le présent chapitre, que l'emploi d'hydroquinone s'avérait, au contraire, comme un moyen actif de retarder l'altération des matières grasses, et principalement l'attaque de la fibre.

Ainsi nous avons pu constater, dans le seul travail systématique qui ait actuellement paru sur la question, d'intéressantes concordances avec nos propres résultats.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Dans le présent travail, nous nous sommes attaqué au problème de l'adsorption des matières grasses émulsionnées par les fibres textiles, phénomène intéressant de nombreuses industries, mais non encore étudié d'une manière rationnelle.

Dans une première partie, nous avons rappelé rapidement la théorie et les propriétés des émulsions, et nous avons décrit leurs principales applications dans l'industrie textile. Nous avons ensuite étudié les deux sortes d'émulsions généralement utilisées : d'huiles non siccatives et d'huiles siccatives. Pour type des premières, nous avons choisi l'huile d'olive, pour les secondes l'huile de lin.

Dans la seconde partie nous avons étudié l'application des émulsions aqueuses d'huile d'olive sur la laine. Nous avons ainsi établi :

- 1^o Une méthode-type de préparation d'émulsions ;
- 2^o Des méthodes permettant de caractériser celles-ci au moyen de leur concentration, de leur teneur en savon et du diamètre moyen de leurs particules ;
- 3^o Une méthode-type pour l'application des émulsions sur la laine ;
- 4^o Des méthodes de détermination et d'examen des matières grasses adsorbées par la fibre.

Le deuxième chapitre de la seconde partie comporte les

résultats expérimentaux que nous avons obtenus par l'utilisation de ces méthodes. Nous avons ainsi pu étudier :

5° Le processus de la fixation. Par l'examen microscopique de l'émulsion filtrante, nous avons établi que l'adsorption était régie en poids par les grosses particules, et en nombre par les particules de 2μ . Nous avons alors démontré :

6° Que la teneur en savon, sans changer le diamètre moyen des particules, jouait un rôle de première place :

Sur la stabilité de l'émulsion, une teneur minima de 6 % étant nécessaire ;

Sur la quantité de matières fixées, diminuant d'abord quand la teneur en savon augmente, par accroissement de la stabilité de l'émulsion, restant ensuite stationnaire jusqu'à une teneur en savon égale à 14,5 % et diminuant ensuite sous l'action désorbante du savon ;

Sur la composition des matières fixées, dont la teneur en acide oléique suit régulièrement celle de l'émulsion ;

7° Que l'adsorption, en poids, est directement proportionnelle au diamètre moyen des particules de l'émulsion ;

8° Qu'il était possible de faire varier dans des proportions considérables le taux de matières fixées en modifiant le pH de la fibre au moment de l'ensimage ;

Que l'on pouvait ainsi fixer sur des fibres acides jusqu'à 60 % de leur poids de matières grasses sans qu'elles prennent un toucher gras, qu'ainsi les matières étaient intimement incorporées à la fibre ;

Que le minimum d'adsorption correspondait strictement au point isoélectrique de la laine, et que cependant il n'y avait pas lieu de croire à un rapport entre le gonflement et l'adsorption des matières grasses ;

Que l'affinité de la laine pour l'oléate d'ammoniaque hydrolysé dans l'eau de dispersion est nulle en deçà du point isoélectrique et croît ensuite régulièrement avec le pH ;

9° Que le vieillissement de l'huile d'olive sur la fibre de

laine donnait lieu au dégagement de matières volatiles et à la formation de composés à fonction acide.

Dans la troisième partie nous avons d'abord résumé la bibliographie de l'oxydation de l'huile de lin, de l'action des catalyseurs et des antioxygènes. Nous avons ensuite étudié par nous-même l'oxydation de l'huile de lin sans catalyseurs, par insufflation d'air à 85° C. Nous avons suivi l'oxydation au moyen :

De la coloration, à l'aide du photocolorimètre T. C. B. Nous avons montré que l'huile présente un maximum de limpidité à la fin de la période de formation des autocatalyseurs ;

De l'indice d'acide ;

De l'indice d'iode ;

De la fluidité.

Nous avons pu conclure en acceptant la théorie colloïdale de la gélatinisation, dont le début se situait, dans les conditions de nos expériences, après soixante-seize heures de soufflage.

Nous avons aussi établi que les propriétés émulsives de l'huile de lin étaient augmentées par l'oxydation, sous cette réserve que celle-ci, poussée trop loin, facilitait la formation d'agglomérations de particules se comportant chacune comme une seule.

Dans le second chapitre de la troisième partie nous avons étudié la fixation des émulsions d'huile de lin sur la soie « visqueuse ». Nous avons étudié l'influence de différents facteurs sur le taux de matières fixées, et les propriétés, tant de celles-ci que de la soie encollée. Nous avons ainsi démontré :

1° Qu'un soufflage préalable modéré augmente notablement la capacité d'adsorption de l'huile de lin, jusqu'à une limite atteinte lorsque la formation des auto-catalyseurs est complète, le degré d'oxydation de l'huile ne jouant aucun rôle sur les propriétés essentielles de la fibre ;

2° Que la dilution de l'émulsion ne modifie pas la grosseur des particules ; pour les teneurs en matières grasses supérieures à 10 % le taux de matières fixées augmente avec la concentration ;

3° Que la teneur en savon joue un rôle très faible sur le taux de matières fixées, qui diminue très légèrement quand elle augmente ;

Qu'elle améliore l'émulsification lorsqu'elle augmente jusqu'à 10-15 % du poids d'huile ;

4° Que la presque totalité du savon est retenue par les globules d'huile (intérieurement et extérieurement) pour des teneurs inférieures à 9 % du poids d'huile. La composition des globules ne varie guère au delà de ce chiffre que par l'accroissement lent de la quantité d'acide oléique en solution dans l'huile ;

Qu'à cet accroissement doit être attribuée la plus grande oxydation que subissent les émulsions à forte teneur en savon ;

Que la composition des matières fixées tend vers une limite quand la teneur en savon augmente ;

Que le désencollage immédiat de la fibre n'est pas affecté par les variations de la teneur en savon, non plus que ses propriétés essentielles (reprise d'humidité, solidité, élasticité) ;

5° Que, contrairement au cas de la laine, le pH de la fibre influe très faiblement sur le taux de matières fixées.

Ceci, joint à l'observation que le maximum de fixation sur la laine apparaît au point isoélectrique de celle-ci, permet de supposer que les groupes aminés, absents dans la viscose, jouent un rôle actif dans l'adsorption ;

6° Que le désencollage ne semble pas influencé par le pH de la fibre au moment de l'encollage.

Enfin, dans un dernier chapitre, nous nous sommes préoccupé de rechercher comment se faisait le vieillissement de l'huile de lin sur la viscose. Nous avons ainsi établi :

1^o Qu'après un mois de vieillissement les propriétés de la fibre autant que celles des matières fixées sont les mêmes, quelle que soit la teneur en savon de l'émulsion utilisée pour l'encollage ;

2^o Que l'oxydation de l'huile sur la fibre est d'autant plus forte que le pH de celle-ci était grand au moment de l'encollage, mais que c'est cependant pour ces valeurs que le fil est le moins attaqué, tant au cours du vieillissement qu'au désencollage ;

3^o Que le film enrobant les brins élémentaires se formait, quelles que soient les conditions subsidiaires, après trois à quatre jours avec de l'huile de lin d'indice d'iode égal à 155, émulsionnée dans 10 fois son volume d'eau. Que sa formation provoque un accroissement provisoire de la solidité du fil ;

4^o Que le vieillissement formait d'abord des produits solubles, puis du linoxyme. Qu'il se produit tout au début beaucoup de produits acides, et qu'après six à neuf semaines le fil est attaqué par les peroxydes de l'huile de lin en une combustion lente ;

5^o Que la présence d'hydroquinone, par son action antioxygène, retardait considérablement l'oxydation de l'huile de lin ;

Que l'altération de la fibre était rendue par elle plus petite, même après plusieurs mois de vieillissement, que celle subie par un fil encollé sans antioxygène ;

6^o Que l'exposition aux rayons ultra-violetts augmente la vitesse de l'oxydation et favorise particulièrement la formation de composés acides ;

7^o Que la chaleur produit une gélatinisation rapide surtout en l'absence d'humidité, celle-ci favorisant cependant l'oxydation propre de l'huile.

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

La constitution de l'Amidon et sa dégradation
diastasique.

Lu et accepté :

Les Membres du Jury :

L. MEUNIER.
M. AUMÉRAS.
Cl. FROMAGEOT.

Vu et approuvé :

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE LYON,
V. GRIGNARD.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 21 mars 1931

POUR LE RECTEUR,
LE VICE-PRÉSIDENT DU CONSEIL DE L'UNIVERSITÉ,
VICTOR GRIGNARD.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.	I

PREMIERE PARTIE

Généralités.

GÉNÉRALITÉS.	7
I. — Les émulsions de corps gras	7
Agents émulseurs.	9
Agents protecteurs	11
II. — Applications des émulsions de corps gras à l'industrie textile	12

DEUXIÈME PARTIE

Fixation sur la fibre de laine des émulsions aqueuses d'huiles non siccatives (type : huile d'olive).

CHAPITRE I. — <i>Etablissement des méthodes</i>	19
I. — Préparation des émulsions	19
Huile employée	19
Agent émulseur	20
Préparation proprement dite	22
II. — Caractérisation des émulsions	23
Matières contenues dans 100 centimètres cubes	23
Teneur en savon d'une émulsion	24
Grosseur des particules.	25

	Pages
III. — Méthode employée pour la fixation des émulsions sur la laine.	30
IV. — Détermination des matières fixées	34
CHAPITRE II. — <i>Mesures expérimentales</i>	36
Siphonnage de quantités croissantes.	36
Processus de la fixation	37
Numération de l'émulsion filtrante	37
A. Influence de la teneur en savon.	41
Mesure des diamètres moyens des émulsions	42
Influence sur la quantité de matières fixées	42
Composition des matières fixées	45
B. Influence de la grosseur des particules	49
C. Influence du pH de la laine	53
D. Vieillessement sur la laine des matières adsorbées.	59

TROISIÈME PARTIE

Fixation sur la soie artificielle des émulsions aqueuses d'huiles siccatives (type : huile de lin).

CHAPITRE I. — <i>Oxydation de l'huile de lin</i>	65
I. — Généralités et résumé bibliographique.	65
II. — Essais effectués.	74
A. Coloration :	74
B. Modification des caractéristiques	76
C. Variation du pouvoir émulsif	81
Saponification produite par l'émulsification	84
Coloration des émulsions	85
CHAPITRE II. — <i>Fixation de l'huile de lin sur la « soie Viscose »</i>	
I. — Influence du degré d'oxydation de l'huile.	88
II — Influence de la dilution de l'émulsion	90
III. — Influence de la teneur en savon	92
IV. — Influence du pH de la viscose encollée	100

	Pages
CHAPITRE III. — <i>Vieillissement de l'huile de lin sur le fil de viscose.</i>	
I. — Influence de la teneur en savon de l'émulsion utilisée . . .	104
II. — Influence du pH de la fibre au moment de l'encollage . . .	106
III. — Influence du temps :	
Vieillissement sans antioxygène	109
Vieillissement en présence d'un antioxygène	111
IV. — Influences de quelques conditions particulières	113
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS	117

